SYNTHESE UND REAKTIONEN MONO- UND BIFUNKTIONELLER ACYLPHOSPHANOXIDE — MECHANISMEN DER OXIDATION VON ACYLPHOSPHANEN MIT MOLEKULAREM SAUERSTOFF

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard - Karls - Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Gottfried Vordermaier

aus Metzingen

1978

78 531

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536516_0077

SYNTHESE UND REAKTIONEN MONO- UND BIFUNKTIONELLER ACYLPHOSPHANOXIDE – MECHANISMEN DER OXIDATION VON ACYLPHOSPHANEN MIT MOLEKULAREM SAUERSTOFF

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard - Karls - Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Gottfried Vordermaier

aus Metzingen

1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Oktober 1978

Dekan: Prof. Dr. W. Zeil

1. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Lindner

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Voelter

Die vorliegende Arbeit
wurde am Institut für Anorganische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
unter der Leitung von
Herrn Prof. Dr. E. Lindner
ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. E. Lindner,
danke ich herzlich für
die Förderung und sein Interesse an dieser Arbeit,
sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Seite

Einleitung 1

ALLGEMEINER TEIL

A) Darstellung und Charakterisierung von monofunktionellen Acyl(diorganyl)phosphanen und -phosphanoxiden

1. Synthese von Acyl(diphenyl)phosphanen 4

2. Synthese und reaktives Verhalten von Acyl(diorganyl)phosphanoxiden 5

3. Diskussion spektroskopischer Daten der monofunktionellen Acylphosphane und Acylphosphanoxide 11

4. Das Verhalten von Acyl(diorganyl)phosphanoxiden gegenüber Wasser - Synthese von phosphorylierten Alkoholen und Phosphinaten 15

5. Diskussion spektroskopischer Daten der Alkohole $RC[R'_2P(O)]_2OH$ und Phosphinate $RC[R'_2P(O)][OP(O)R'_2]H$ 17

B) Verhalten von Acyl(diaryl)phosphanen gegenüber molekularem Sauerstoff - Mechanistische Untersuchung der verschiedenen Oxidationsabläufe

1. Das Verhalten von aromatischen Acyl(diphenyl)-phosphanen gegenüber molekularem Sauerstoff 23

2. Das ambivalente Verhalten aliphatischer Acyl(diphenyl)phosphane gegenüber molekularem Sauerstoff 29

2.1. "Langsame Oxidation" 29

2.2. "Schnelle Oxidation" 33

3. Vergleich der drei verschiedenen Oxidationsmechanismen 41

C) Darstellung bifunktioneller Acyl(diorganyl)phosphane und ihr Verhalten gegenüber molekularem Sauerstoff

1. Darstellung der bifunktionellen Acyl(diorganyl)-phosphane und -phosphanoxide 44

2. Diskussion spektroskopischer Daten der bifunktionellen Acylphosphane und -phosphanoxide 47

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Vorbemerkungen

I Arbeitsmethodik 50

II Darstellung der Ausgangsverbindungen 50

III Bemerkungen zu den Analysen 51

IV Bemerkungen zu den Messungen 51

A) Vorschriften zur Darstellung der neu beschriebenen Verbindungen

I. 2.2-Dimethylpropionyl(diphenyl)phosphan, $C(CH_3)_3C(O)PPh_2$ 52

II. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Acyl(diorganyl)phosphanoxide $RC(O)P(O)R'_2$

a) Durch Oxidation 53

b) Aus $(RCO)_2O$ und $R'_2P(O)H$ 53

c) Durch ARBUSOV-Reaktion 54

1) Acetyl(dimethyl)phosphanoxid, $CH_3C(O)P(O)(CH_3)_2$ ... 54

2) Acetyl(diphenyl)phosphanoxid, $CH_3C(O)P(O)Ph_2$ 54

3) 2.2-Dimethylpropionyl(diphenyl)phosphanoxid, $C(CH_3)_3C(O)P(O)Ph_2$ 55

4) Benzoyl(diphenyl)phosphanoxid, $PhC(O)P(O)Ph_2$ 55

5) 3.5-Dinitrobenzoyl(diphenyl)phosphanoxid,
$3.5\text{-}(NO_2)_2C_6H_3C(O)P(O)Ph_2$ 56

III. Darstellung der phosphorylierten Alkohole
$RC[R'_2P(O)]_2OH$ und Phosphinate $RC[R'_2P(O)][OP(O)R'_2]H$

1) Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Alkohole
$RC[Ph_2P(O)]_2OH$ und Phosphinate
$RC[Ph_2P(O)][OP(O)Ph_2]H$ 57

a) 1.1-Bis(diphenylphosphoryl)ethanol,
$CH_3C[Ph_2P(O)]_2OH$ 57

b) 1.1-Bis(diphenylphosphoryl)-2.2-bis(dimethyl)-
propanol, $C(CH_3)_3C[Ph_2P(O)]_2OH$ 57

c) (1-Diphenylphosphoryl-1-H-1-phenyl)methyl(di-
phenyl)phosphinat, $PhC[Ph_2P(O)][OP(O)Ph_2]H$ 58

d) [1-Diphenylphosphoryl-1-H-(3'.5'-dinitrophenyl)-
methyl]diphenylphosphinat,
$3.5\text{-}(NO_2)_2C_6H_3C[Ph_2P(O)][OP(O)Ph_2]H$ 58

2) Darstellung von 1.1-Bis(dimethylphosphoryl)-
ethanol, $CH_3C[(CH_3)_2P(O)]_2OH$ 59

3) Darstellung von (1-Dimethylphosphoryl-1-H-methyl)-
dimethylphosphinat, $CH_3C[(CH_3)_2P(O)][OP(O)(CH_3)_2]H$ 59

4) Darstellung von (1-Diphenylphosphoryl-1-H-methyl)-
diphenylphosphinat, $CH_3C[Ph_2P(O)][OP(O)Ph_2]H$ 59

IV. Dimerisierung von $CH_3C(O)P(O)Ph_2$ und $PhC(O)P(O)Ph_2$

1) Butan(2)on-3-diphenylphosphoryl-3-diphenylphos-
phinat, $CH_3C[Ph_2P(O)][OP(O)Ph_2]C(O)CH_3$ 60

2) (1-Diphenylphosphoryl-1-benzoyl-1-phenyl)methyl-
(diphenyl)phosphinat, $PhC[Ph_2P(O)][OP(O)Ph_2]C(O)Ph$ 61

V. Allgemeine Vorschrift zur Thermolyse von

1) Acetyl(dimethyl)phosphanoxid 61

2) Acetyl(diphenyl)phosphanoxid 62

VI. Umsetzung von $PhC(O)P(O)Ph_2$ mit Benzoesäure 62

B) Mechanistische Untersuchungen zum Verhalten von Acyl(diaryl)phosphanen gegenüber molekularem Sauerstoff

I Aromatische Acyl(diphenyl)phosphane 63

1. Oxidation von Benzoyl(diphenyl)phosphan

1.1. In Lösung 63

1.2. Ohne Lösungsmittel 63

2. Darstellung von Benzoyl(diphenyl)phosphinat, $PhC(O)OP(O)Ph_2$ 64

II Aliphatische Acyl(diphenyl)phosphane 65

1. "Langsame Oxidation" 65

1.1. Hydrolyse von $CH_3C(O)P(O)Ph_2$ mit $H_2{}^{18}O$ und D_2O ... 65

1.2. Darstellung der Alkohole $CH_3C[Ph_2P(O)]_2OX$ und Phosphinate $CH_3C[Ph_2P(O)][OP(O)Ph_2]X$ (X = H, D) 65

1.3. Direkte Umsetzung von $CH_3C(O)P(O)Ph_2$ mit $Ph_2P(O)H$ zu $CH_3C[Ph_2P(O)]_2OH$ 66

2. "Schnelle Oxidation" 67

2.1. Headspace-GC-Nachweis von CO_2 und C_2H_6 67

2.2. Isolierung und Identifizierung der flüssigen und festen Oxidationsprodukte 68

2.3. Headspace-GC-Nachweis von CO_2 und CH_4 69

2.4. Diphenylphosphinsäure, Ph_2PO_2H 69

C) Bifunktionelle Acyl(diorganyl)phosphane und -phosphanoxide

1) Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der bifunktionellen Acylphosphane 69

a) 1.2-Bis[(acetylphenyl)phosphan]ethan, $[CH_3C(O)P(Ph)CH_2-]_2$ 70

b) 1.2-Bis[(phenyltrifluoracetyl)phosphan]ethan, $[CF_3C(O)P(Ph)CH_2-]_2$ 70

c) 1.2-Bis[(benzoylphenyl)phosphan]ethan, $[PhC(O)P(Ph)CH_2-]_2$ 71

2) Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der bifunktionellen Acylphosphanoxide 71

a) 1.2-Bis[(acetylphenyl)phosphoryl]ethan, $[CH_3C(O)P(O)(Ph)CH_2-]_2$ 72

b) 1.2-Bis[(phenyltrifluoracetyl)phosphoryl]ethan, $[CF_3C(O)P(O)(Ph)CH_2-]_2$ 72

c) 1.2-Bis[(benzoylphenyl)phosphoryl]ethan, $[PhC(O)P(O)(Ph)CH_2-]_2$ 72

3) Hydrolyse von $[PhC(O)P(O)(Ph)CH_2-]_2$ 73

ZUSAMMENFASSUNG 74

LITERATURVERZEICHNIS 79

EINLEITUNG

Im Gegensatz zu den relativ stabilen, für Pflanzenschutz[1-3] und Biochemie[3-6] eine wichtige Rolle spielenden Acylphosphaten[7-10] bzw. -phosphonaten[11,12] und den Acyl(dialkyl)phosphanoxiden[13,14] sind Acyl(diaryl)phosphanoxide bisher nur als instabile Zwischenstufen postuliert[15,16] oder ungenügend beschrieben worden[13,17]. Während sich Acyl(dialkyl)phosphane mit Sauerstoff glatt zu den entsprechenden Phosphanoxiden umsetzen[18-20], wurde das von ISSLEIB et al.[21] bei der Reaktion von $CH_3C(O)PPh_2$ mit O_2 als Oxidationsprodukt vermutete Acetyl(diphenyl)-phosphanoxid, $CH_3C(O)P(O)Ph_2$, später von TRIPPETT et al.[22] als 1.1-Bis(diphenylphosphoryl)ethanol, $CH_3C[Ph_2P(O)]_2OH$, erkannt. Auch alle bisherigen Versuche, Benzoyl(diphenyl)-phosphan mit molekularem Sauerstoff zu oxidieren[21-24] oder Aroyl(diphenyl)phosphanoxide auf anderem Weg zu erhalten[22,25-29], führten nicht zum Ziel. Lediglich PUDOVIK et al.[13] berichteten über Dipolmoment-Messungen an einer "vaselineartigen Substanz", der trotz Fehlens wichtiger analytischer und spektroskopischer Daten die Formel $PhC(O)P(O)Ph_2$ zugeschrieben wurde. Bei dem von LINDNER et al.[30-33] untersuchten Verhalten von fluorierten Acyl-(diaryl)phosphanen gegenüber molekularem Sauerstoff gelang es, eine Reihe unerwarteter Oxidationsprodukte wie (1-Di-arylphosphoryl-1-H-)perfluoralkyl(diaryl)phosphinate, $R_fC[Ph_2P(O)][OP(O)Ph_2]H$, Kohlendioxid und 1-H-Perfluoral-

kane zu isolieren. Die Entstehung dieser stabilen, im Vergleich zu den Acyl(diaryl)phosphanen relativ komplizierten Endprodukte ist jedoch nur über die Bildung von mehr oder weniger reaktiven Zwischenstufen denkbar. Eine Aufklärung des Reaktionsablaufs schien nur dann von Erfolg, wenn es gelingen würde, diese Zwischenstufen abzufangen.

In diesem Zusammenhang interessierten ältere Arbeiten, nach denen bei der Oxidation von Trialkylphosphanen neben den zu erwartenden Phosphanoxiden auch Verbindungen auftraten, die auf eine oxidative Spaltung der P-C_{Alkyl}-Bindung zurückzuführen sind[34-37]. Letztere konnten erst in neuerer Zeit isoliert und identifiziert werden[38]. Aufgrund kinetischer Untersuchungen entstehen sie radikalisch[39]. In Triarylphosphanen bleibt dagegen der kinetisch gesteuert P-C-Bindungsbruch aus; es bilden sich ausschließlich die thermodynamisch bevorzugten Phosphanoxide[38].

Bei der Oxidation von Acyl- und Perfluoracyl(diaryl)-phosphanen mit molekularem Sauerstoff gelang es nun tatsächlich eine Reihe von Zwischenprodukten abzufangen[40-45], die eine vollständige Aufklärung der Reaktionswege gestatten. Da im Rahmen dieses Oxidationsmechanismus den bisher unbekannten Acyl(diaryl)phosphanoxiden eine Schlüsselrolle zukommt, wurden verschiedene Syntheseverfahren entwikkelt, um solche Phosphanoxide präparativ zugänglich zu machen. In der vorliegenden Arbeit wurde auch der Einfluß sterischer und elektronischer Effekte auf den Ablauf der Oxidation von monofunktionellen Acyl(diaryl)phosphanen

geprüft, wobei sowohl aliphatische als auch aromatische Acylreste in Frage kamen.

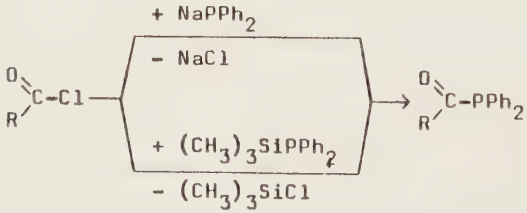
Von tertiären Organophosphanen kennt man solche mit zwei[46-49] und drei Acylgruppen[49-53] und symmetrische bifunktionelle Diphosphane mit je einer Acylgruppe am Phosphor[46,49,54]. Die noch unbekannten, über eine aliphatische Kohlenstoffkette verbrückten bifunktionellen Acyl-(diorganyl)phosphane des Typs $RC(O)P(Ph)-(CH_2)_n-(Ph)PC(O)R$ sind dagegen noch unbekannt. Für n = 2 wurden solche Spezies dargestellt und ihr Verhalten gegenüber molekularem Sauerstoff untersucht[55].

A L L G E M E I N E R T E I L

A) Darstellung und Charakterisierung von monofunktionellen Acyl(dioganyl)phosphanen

1. Synthese von Acyl(diphenyl)phosphanen

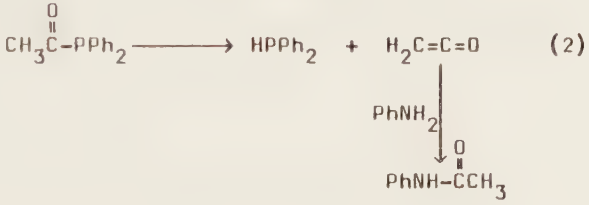
Um feststellen zu können, ob sich die Oxidation von Acyl(diaryl)phosphanen mit molekularem Sauerstoff in Abhängigkeit vom Acylrest zur Synthese der entsprechenden Acylphosphanoxide eignet, schien es notwendig, neben den bereits bekannten Spezies $CH_3C(O)PPh_2$[21,56,57], $PhC(O)PPh_2$[21-24,58] und $3.5\text{-}(NO_2)_2C_6H_3C(O)PPh_2$[24] das noch unbekannte, sterisch anspruchsvolle Pivaloyl(diphenyl)phosphan, $C(CH_3)_3C(O)PPh_2$, darzustellen. Während man Acetyl(diphenyl)phosphan nach einem bewährten Verfahren[59] durch Einwirkung von Acetylchlorid auf $NaPPh_2$ erhält, wurden die aromatischen Acylphosphane und Pivaloylphosphan durch Umsetzung der entsprechenden Säurechloride mit dem Silylphosphan $(CH_3)_3Si\text{-}PPh_2$[60] in inerten Lösungsmitteln bei 0^oC dargestellt[45]:



(1)

$R = CH_3,\ C(CH_3)_3,\ C_6H_5,\ 3.5\text{-}(NO_2)_2C_6H_3$

Im Gegensatz zu den thermisch stabilen, kristallinen Aroyl(diphenyl)phosphanen fallen die beiden aliphatischen Acylphosphane als gelbe Öle an. Während sich Pivaloyl(diphenyl)phosphan wie $C(CH_3)_3C(O)PHPh$[48] oberhalb 80°C, im Hochvakuum bereits bei 20°C, zersetzt, spaltet Acetyl(diphenyl)phosphan erst ab 150°C Diphenylphosphan ab. Außerdem bildet sich Keten, das sich mit Anilin als Acetanilid abfangen läßt[61-63]:



$$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-PPh_2 \longrightarrow HPPh_2 + H_2C=C=O \quad (2)$$

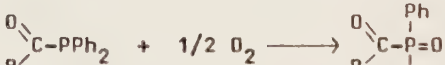
$$H_2C=C=O \xrightarrow{PhNH_2} PhNH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$$

Diese Zerfallsreaktion ist die Umkehrung der Darstellung von Acetyl(diorganyl)phosphanen durch Einwirkung von Keten auf sekundäres Organylphosphan[18-20,64].

2. Synthese und reaktives Verhalten von Acyl(diorganyl)-phosphanoxiden

Während Acetyl(dimethyl)phosphan mit molekularem Sauerstoff zum entsprechenden Phosphanoxid reagiert, führt die unkontrollierte Oxidation von reinen und fluorierten Acyl-(diaryl)phosphanen bei Nichteinhaltung spezifischer Reaktionsbedingungen zur Bildung von phosphorylierten Alkoholen $RC[R'_2P(O)]_2OH$ ($R = CH_3, CF_3$; $R' = C_6H_5$)[22,40,65] bzw.

in Abhängigkeit vom Rest R zu den isomeren Phosphinaten $RC[R'_2P(O)][OP(O)R'_2]H$ (R = CH_3, CF_3, C_2F_5, C_3F_7, 3.5-$(NO_2)_2C_6H_3$; R' = C_6H_5, C_6D_5, 4-$(CH_3)C_6H_4$[22,24,30-33,65]. Hydrophobiert man jedoch die Reaktionsgefäße mit Chlortrimethylsilan und leitet unter rigorosem Wasserausschluß durch eine verdünnte etherische Lösung der Acylphosphane molekularen Sauerstoff, daß dieser von der Lösung gerade absorbiert wird ("langsame Oxidation"), so gelangt man zu den bisher noch unbekannten, im frisch bereiteten Zustand monomeren Acyl(diphenyl)phosphanoxiden $RC(O)P(O)Ph_2$[41-45]:

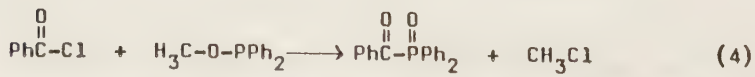


(3)

R = CH_3, $C(CH_3)_3$, 3.5-$(NO_2)_2C_6H_3$

Benzoyl(diphenyl)phosphan (R = C_6H_5) verhält sich jedoch bei Raumtemperatur gegenüber molekularem Sauerstoff indifferent.

Die Darstellung des orangegelben Benoyl(diphenyl)phosphans gelingt aber durch ARBUSOV-Reaktion[66] aus Methyl-(diphenyl)phosphinit und Benzoylchlorid[45],



(4)

oder durch Schmelzen eines Gemisches von $Ph_2P(O)H$ mit Benzoesäureanhydrid, wenn man im Gegensatz zu anderen Autor-

en[22,28,29] unter striktem Wasserausschluß arbeitet[45]. Auch für R = CH_3 und R' = CH_3, C_6H_5 sind die entsprechenden Acetyl(diorganyl)phosphanoxide durch Einwirkung von Acetanhydrid auf die sekundären Phosphanoxide zugänglich[41,42]:

$$RC(O)-O-C(O)R + H-P(O)R'_2 \longrightarrow RC(O)-P(O)R'_2 + RC(O)-OH \qquad (5)$$

R = CH_3, C_6H_5; R' = C_6H_5

R = CH_3; R' = CH_3

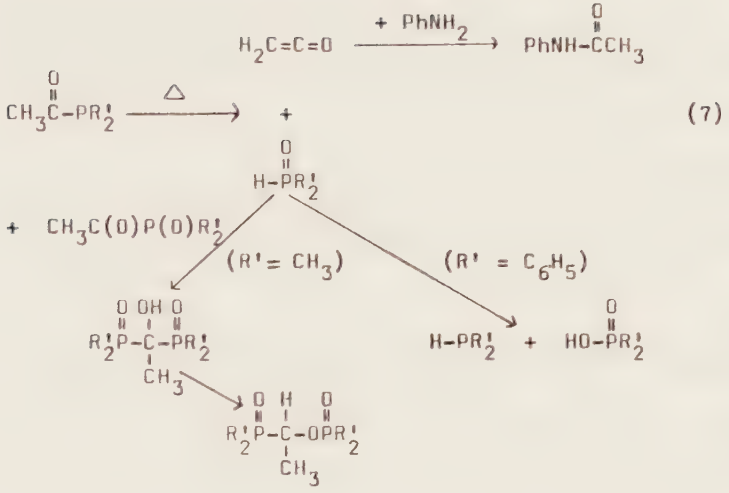
MILLER et al.[67] berichteten inzwischen ebenfalls über die Isolierung von $CH_3C(O)P(O)Ph_2$ durch ARBUSOV-Reaktion. Die unabhängig voneinander gefundenen experimentellen Daten stimmen im wesentlichen mit eigenen Ergebnissen überein. Die aliphatischen Acyl(diorganyl)phosphanoxide (R = CH_3, $C(CH_3)_3$; R' = CH_3, C_6H_5) fallen als farblose Öle an, während die aromatischen (R = C_6H_5, 3.5-$(NO_2)_2C_6H_3$; R' = C_6H_5) orange- bis ockergelb sind. Beide Spezies lösen sich nur in aprotischen, polaren organischen Solventien gut und ohne Zersetzung.

Bei den Acyl(diorganyl)phosphanoxiden $RC(O)P(O)R'_2$ scheint aufgrund der IR- und ^{1}H-NMR-Spektren ein temperaturabhängiges Gleichgewicht mit den entsprechenden Carboxy(diorganyl)phosphanen $RC(O)O-PR'_2$ vorzuliegen[42,44,66]:

(6)

Beim kristallinen Diphenyl(trifluoracetyl)phosphanoxid ($R = CF_3$; $R' = C_6H_5$) liegt dieses Gleichgewicht bei Raumtemperatur ganz auf der Seite des Phosphanoxids[42,44]. Im Fall von Acetyl(diphenyl)phosphanoxid ($R = CH_3$; $R' = C_6H_5$) wird die Kristallisation schon durch geringe Mengen von bei Raumtemperatur entstehendem Acetoxyphosphan, $CH_3C(O)$-O-PPh_2[22,67-70], wesentlich erschwert[42].

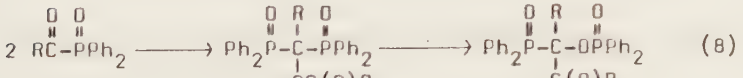
Während $C(CH_3)_3C(O)P(O)Ph_2$ thermisch so labil ist, daß es nicht unzersetzt isoliert, wohl aber spektroskopisch nachgewiesen oder das Folgeprodukt der Reaktion mit Wasser abgefangen werden kann, zersetzen sich die übrigen Phosphanoxide erst oberhalb 145-165°C. Nur Acetyl(dimethyl)-phosphanoxid ($R = R' = CH_3$) läßt sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren[19,42,71]. Erhitzt man die Acetylphosphanoxide $CH_3C(O)P(O)R'_2$ ($R' = CH_3$, C_6H_5) unter Luftabschluß auf 150-180°C, so werden Keten und die sekundären Phosphanoxide $HP(O)R'_2$ freigesetzt. $H_2C=C=O$ läßt sich mit Anilin als Acetanilid[61-63] nachweisen. Unter den Reaktionsbedingungen disproportioniert Diphenylphosphanoxid ($R' = C_6H_5$) in Diphenylphosphan und Diphenylphosphinsäure[72], während entstehendes Dimethylphosphanoxid ($R' = CH_3$) mit noch vorhandenem $CH_3C(O)P(O)(CH_3)_2$ zum stabilen phos-



(7)

phorylierten Alkohol $Ch_3C[(CH_3)_2P(O)]_2OH$ reagiert, der sich oberhalb 160°C in das Phosphinat $CH_3C[(CH_3)_2P(O)][OP(O)-(CH_3)_2]H$ isomerisiert[42].

Die im frisch bereiteten Zustand monomeren Acyl(diphenyl)phosphanoxide sind extrem empfindlich gegenüber Nukleophilen, ihre Reaktivität ist so ausgeprägt, daß sie - falls kein geeigneter Partner vorhanden ist - unter Dimerisierung mit sich selbst reagieren[42,44,67]:



(8)

R = CH_3, C_6H_5

Während sich das infolge seiner Instabilität nicht isolierbare Benzoat $RC[Ph_2P(O)]_2OC(O)R$ sofort zum isomeren Phosphinat $RC[Ph_2P(O)][OP(O)Ph_2]C(O)R$ ($R = C_6H_5$)[23,45] umlagert, kann das entsprechende Acetat ($R = CH_3$)[67] bei -10^oC isoliert werden. Das stabile isomere Phosphinat ($R = CH_3$)[42] fällt erst bei höheren Temperaturen an. Die Konstitution der farblosen, kristallinen Phosphinate ($R = CH_3$, C_6H_5) konnte NMR-spektroskopisch abgesichert werden. Die beiden verschieden gebundenen, miteinander koppelnden Phosphoratome führen jeweils zu zwei in Dubletts aufgespaltene $^{31}P-\{^1H\}$-NMR-Signale. Im Fall von $R = CH_3$ zeigt das ^1H-NMR-Spektrum zwei durch Kopplung der Methylprotonen mit den ^{31}P-Kernen hervorgerufene Multipletts, welche auf zwei unterschiedliche CH_3-Gruppen hinweisen.

Wie aus den vorliegenden Untersuchungen hervorgeht, handelt es sich bei den hier beschriebenen, erstmals isolierten Acyl(diphenyl)phosphanoxiden um äußerst empfindliche Spezies. Gegenüber Nukleophilen sind sie so reaktiv, daß ihre Reindarstellung erheblichen präparativen Aufwand erfordert, da selbst geringste Spuren von Feuchtigkeit zu weiteren Reaktionen führen. Selbst unter striktem Wasserausschluß können sie aufgrund des ausgeprägten Dimerisierungsbestrebens nur kurzzeitig aufbewahrt werden. Damit erklärt sich zwanglos die Tatsache, daß bei zahlreichen früheren Darstellungsversuchen[13,15-17,21-29,73-76] von Acyl(diphenyl)phosphanoxiden lediglich die stabileren Folgeprodukte isoliert werden konnten. Allerdings führt der suk-

zessive Einbau von Alkylresten am P-Atom zu einer zunehmenden Stabilisierung[19,42,45,77], so daß $CH_3C(O)P(O)(CH_3)_2$ von Wasser selbst bei höherer Temperatur nicht mehr angegriffen wird[42].

Für den weiteren Verlauf der Oxidation von Acyl(diaryl)-phosphanen mit molekularem Sauerstoff haben sich Acyl(diaryl)phosphanoxide als Schlüsselverbindungen erwiesen.

3. Diskussion spektroskopischer Daten der monofunktionellen Acylphosphane und Acylphosphanoxide

Die IR- und ^{31}P-NMR-Spektren von Acetyl- und Benzoyl-(diphenyl)phosphan stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit früheren Literaturangaben[26,56-58] überein. $\nu(>C=O)$ und $\delta^{31}P$ des ohne Angabe spektroskopischer Daten erwähnten[24] 3.5-Dinitrobenzoyl(diphenyl)phosphans und des bisher unbekannten Pivaloyl(diphenyl)phosphans sind vergleichbar mit anderen Aroyl-[26,45,52,55,58,78,79] bzw. Pivaloylphosphanen[48,49,53,80]. In den IR-Spektren der aliphatischen Acylphosphanoxide ($R = CH_3$, $C(CH_3)_3$) sind die $>C=O$-Valenzschwingungen um 45-50 cm^{-1}, bei den Aroylphosphanoxiden ($R = C_6H_5$, $3.5-(NO_2)_2C_6H_3$) dagegen um 70-80 cm^{-1} gegenüber denen der entsprechenden Acylphosphane nach kürzeren Wellenzahlen verschoben und absorbieren charakteristischerweise nahezu lagekonstant[42] zwischen 1715 und 1730 cm^{-1}. Im Bereich zwischen 1730 und 1770 cm^{-1} beobachtet man je eine weitere $\nu(>C=O)$ von nur schwacher bis mitt-

lerer Intensität, welche vermutlich auf das Vorliegen der zu den Acyl(diorganyl)phosphanoxiden $RC(O)P(O)R'_2$ isomeren Carboxyphosphane $RC(O)-O-PR'_2$[42,44,45,67,69] zurückzuführen ist. Möglicherweise liegt zwischen beiden Spezies ein temperaturabhängiges Gleichgewicht vor[42,44,45,67], welches aufgrund der Intensitäten von $\nu(\geq C=O)$ bei Raumtemperatur allerdings weitgehend auf Seite der Phosphanoxide liegt. Die P=O-Schwingungen absorbieren im üblichen Erwartungsbereich[19,41-45,70] zwischen 1150 und 1270 cm^{-1}.

Gegenüber den entsprechenden Acylphosphanen erscheinen die $^{31}P-\{^1H\}$-NMR-Signale der Acylphosphanoxide erwartungsgemäß bei tieferem Feld. Auch das durch Kopplung zwischen ^1H und ^{31}P hervorgerufene Dublett der Acetylprotonen von $CH_3C(O)P(O)Ph_2$ (δ = 2.60 ppm, $^3J_{PH}$ = 4.5 Hz) zeigt im ^1H-NMR-Spektrum eine deutliche Tieffeldverschiebung gegenüber dem $CH_3C(O)$-Dublett des nicht oxidierten Acetyl(diphenyl)phosphans (δ = 2.17 ppm, $^3J_{PH}$ = 7.0 Hz). Das Protonensignal der tertiären Butylgruppe von $C(CH_3)_3C(O)PPh_2$ bei δ = 1.14 ppm weist keine auflösbare P-H-Fernkopplung mehr auf und erscheint als Singulett. In den $^{13}C-\{^1H\}$-NMR-Spektren der Acyl(diphenyl)phosphane sind die Signale der Carbonyl-C-Atome, welche durch Kopplung mit ^{31}P zu Dubletts aufgespalten werden, gegenüber Säureamiden[81,82] nach tieferem Feld verschoben. Es fällt auf, daß die P-C(O)-Kopplungskonstanten nahezu identisch sind. Lediglich beim Pivaloyl(diphenyl)phosphan erreicht $J_{C(O)P}$ einen höheren Wert, welcher jedoch seinerseits im Erwartungsbereich anderer Pivaloylphosphane[48,49,80] liegt.

Tab. 1. Charakteristische IR-, $^{31}P-\{^1H\}$- (in $CHCl_3$) und $^{13}C-\{^1H\}$-NMR- (in $CDCl_3$) sowie MS-Daten der monofunktionellen Acylphosphane $RC(O)PPh_2$

R	$\nu(>C=O)$ [cm^{-1}]	$\delta^{31}P$ [ppm]	$\delta^{13}C/J_{C(O)P}$ [ppm/Hz]	M^+ [m/e]
CH_3	1675 sst[a]	17.5	220.5/38.5	228
$C(CH_3)_3$	1673 sst[a]	5.8	225.4/52.5	270
C_6H_5	1645 sst[b]	13.4	212.6/37.5	254
$3.5-(NO_2)_2C_6H_3$	1652 sst[b]	16.7	209.9/39.5	380

[a]Film, [b]fest/KBr

Tab. 2. Charakteristische IR- (Film), $^{31}P-\{^1H\}$-NMR (in $CHCl_3$) und MS-Daten der monofunktionellen Acyl-(diorganyl)phosphanoxide $RC(O)P(O)PR'_2$

R	R'	$\nu(>C=O)$ [cm^{-1}]	$\nu(P=O)$ [cm^{-1}]	$\delta^{31}P$ [ppm]	M^+ [m/e]
CH_3	CH_3	1722 sst	1155 sst	56.4	120
CH_3	C_6H_5	1720 st	1185 sst	18.5	244
$C(CH_3)_3$	C_6H_5	1725 st	1200 st		
C_6H_5	C_6H_5	1715 sst	1260 st	22.8	270
$3.5-(NO_2)_2C_6H_3$	C_6H_5	1730 st	1270 st	18.4	396

Neben osmometrischen Molmassebestimmungen belegen insbesondere die bei MS-Untersuchungen mit Intensitäten zwischen 5 und 15% auftretenden Molekülpeaks den monomeren

Tab. 3. MS-Daten der Acyl(diorganyl)phosphanoxide $CH_3C(O)P(O)Ph_2$ und $PhC(O)P(O)Ph_2$ (I = relative Intensität, bezogen auf den Peak mit I = 100%; Elektronenenergie: 70 eV; Temperatur der Ionenquelle: 150°C)

Zuordnung	$CH_3C(O)P(O)(C_6H_5)_2$		$C_6H_5C(O)P(O)(C_6H_5)_2$	
	m/e	I	m/e	I
$[M]^+$	244	11	306	8
$[M-H]^+$	243	5	305	11
$[M-O]^+$	228	7	290	24
$[(C_6H_5)_2PO]^+$	201	100	201	100
$[(C_6H_4)_2PO]^+$	199	11	199	100
$[(C_6H_5)_2P]^+$	185	24	185	68
$[(C_6H_4)_2P]^+$	183	67	183	47
$[(C_6H_4)_2]^+$	152	19	152	8
$[C_6H_5CO]^+$			104	64
$[C_6H_5]^+$	77	45	77	88
$[C_4H_3]^+$	51	38	51	20
$[PO]^+$	47	33	47	32
$[CH_3CO]^+$	43	49		

Aufbau der frisch dargestellten Acyl(diorganyl)phosphanoxide $RC(O)P(O)R'_2$. Tab. 3 zeigt charakteristische MS-Daten am Beispiel von Acetyl- und Benzoyl(diphenyl)phosphanoxid; die anderen hier beschriebenen Acylphosphanoxide fragmentieren in ähnlicher Weise. Durchweg mit nur schwacher bis mittlerer Intensität treten die Bruchstücke $[M-H]^+$ und $[M-O]^+$ auf, während der Peak $[R'_2PO]^+$ mit maximaler Intensität (I = 100%) erscheint. Im Gegensatz dazu beobachtet man diesen Peak in den Spektren der halogenierten Spezies[44,83] mit relativ schwacher Intensität, was möglicherweise auf den induktiven Effekt der stark elektronegativen Halogensubstituenten an den Alkylresten zurückzuführen ist. Die kleineren Bruchstücke wie $[P(C_6H_5)_2]^+$, $[P(C_6H_4)_2]^+$, $[C_4H_3]^+$ oder $[PO]^+$, welche nach einem wohluntersuchten Fragmentierungsschema[84-87] beim Abbau des Phosphorylrestes entstehen, treten mit wechselnden Intensitäten auf. Die auffallend hohe Intensität des Peaks $[RCO]^+$ weist auf die relativ große Stabilität des Acylrestes[83] hin.

4. Das Verhalten von Acyl(diorganyl)phosphanoxiden gegenüber Wasser - Synthese von phosphorylierten Alkoholen und Phosphinaten

Bei den α-Keto-Phosphoryl-Verbindungen läßt sich in Abhängigkeit von der Natur der beiden Organoreste am Phos-

phor folgende Reihe zunehmender Reaktivität aufstellen[29,42]:

$$RC(O)P(O)(OR')_2\ ^{19,42,71)} \;<\; RC(O)P(O)(OR')R'\ ^{88-91)} \;<\; RC(O)PR'_2\ ^{41-45,67)}$$

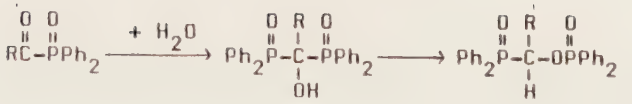
Innerhalb der Klasse der Acyl(diorganyl)phosphanoxide bewirkt die sukzessive Substitution von Alkyl- durch Arylgruppen am P-Atom eine weitere erhebliche Reaktivitätssteigerung[29,42]:

$$RC(O)P(Alkyl)_2\ ^{19,42,71)}$$

$$< RC(O)P(Alkyl)(Aryl)\ ^{42,55,77,92)}$$

$$< RC(O)P(Aryl)_2\ ^{41-45,67)}$$

Die ausgeprägte Reaktivität von Acyl(diaryl)phosphanoxiden gegenüber Nukleophilen zeigt sich nicht nur in ihrem oben beschriebenen Dimerisierungsbestreben[42,93], sondern in noch viel stärkerem Ausmaß in der außerordentlich hohen Affinität gegenüber Wasser[41-45,67] oder anderen, ein azides Proton enthaltenden Agentien[45,67,83]. Im Gegensatz zu Acyl(dialkyl)phosphanoxiden, wie das bereits erwähnte Acetyl(dimethyl)phosphanoxid, $CH_3C(O)P(O)(CH_3)_2$, werden die extrem empfindlichen Acyl(diaryl)phosphanoxide von stöchiometrischen Mengen Wasser rasch zu den zweifach phosphorylierten Alkoholen $RC[Ph_2P(O)]_2OH$ bzw. den dazu isomeren Phosphinaten $RC[Ph_2P(O)][OP(O)Ph_2]H$ hydrolysiert[41-45]:



(9)

R = CH_3, $C(CH_3)_3$, C_6H_5, 3.5-$(NO_2)_2C_6H_3$

Die Umlagerungstendenz der Alkohole in die Phosphinate ist in starkem Maße vom Rest R abhängig[40-45]. Während sich die farblosen festen Alkohole mit nichtfluorierten Alkylgruppen gar nicht (R = $C(CH_3)_3$) oder nur unter drastischen Bedingungen (R = CH_3) umlagern lassen, sind diejenigen mit einer Arylgruppe (R = C_6H_5, 3.5-$(NO_2)_2C_6H_3$ und auch mit R = C_6F_5[44,83]) am C-Atom so labil, daß sie nicht mehr isoliert werden können und sich sofort zu den farblosen kristallinen Phosphinaten isomerisieren. Letztere verhalten sich damit wie die entsprechenden C-perfluoralkylierten Alkohole[44,83].

5. Diskussion der spektroskopischen Daten der Alkohole $RC[R'_2P(O)]_2OH$ und Phosphinate $RC[R'_2P(O)][OP(O)R'_2]H$

Die Isomerisierung Alkohol ⟶ Phosphinat kann IR- und ^{31}P-NMR-spektroskopisch verfolgt werden[83]. Die breite, im allgemeinen im Bereich der aromatischen ν(C-H) absorbierende OH-Valenzschwingung verschwindet zugunsten einer scharfen aliphatischen ν(C-H) zwischen 2860 und 2940 cm^{-1}. Für die phosphorylierten Alkohole $RC[R'_2P(O)]_2OH$ (R = R' = CH_3; R = CH_3, $C(CH_3)_3$; R' = C_6H_5) findet man im $^{31}P-\{^1H\}$-

Tab. 4. Charakteristische IR- (fest/KBr) sowie $^{31}P-\{^{1}H\}$- (in $CHCl_3$) und ^{1}H-NMR-Daten (in $CDCl_3$) der phosphorylierten Alkohole $RC[R'_2P(O)]_2OH$

R	R'	ν(OH) [cm^{-1}]	ν(P=O) [cm^{-1}]	$\delta^{31}P$ (s) [ppm]	$\delta^{1}H$ J [ppm]
CH_3	CH_3	3120 st	1177 sst	52.2	2.67 (m; COH)
			1158 sst		1.72 (m; CH_3CP + CH_3P
CH_3	C_6H_5	3120 st	1190 sst	32.9	2.71 (m; COH)
			1179 sst		1.48 (t, $^{3}J_{HP}$ = 15 Hz; CH_3)
$C(CH_3)_3$	C_6H_5	3160 st	1178 sst	24.6	2.35 (m; COH)
			1155 sst		1.37 (m; CH_3)

NMR-Spektrum nur ein Signal entsprechend den beiden magnetisch äquivalenten ^{31}P-Kernen im Molekül. Die Struktur der isomeren Phosphinate $RC[R'_2P(O)][OP(O)R'_2]H$ (R = R' = CH_3; R = CH_3, C_6H_5, 3.5-$(NO_2)_2C_6H_3$; R' = C_6H_5) können eindeutig NMR-spektrometrisch abgesichert werden. Die beiden verschieden gebundenen, miteinander koppelnden Phosphoratome führen jeweils zu zwei in Dubletts aufgespaltenen ^{31}P-Signalen. Im ^{1}H-NMR-Spektrum verschwindet das Signal des OH-Protons im phosphorylierten Alkohol bei der Isomerisierung zugunsten eines Multipletts vom tertiären Proton am chiralen[94] Kohlenstoffatom des jeweiligen Phosphinats.

Lediglich im Fall des phenylsubstituierten Phosphinats ($R = R' = C_6H_5$) kann dieses Multiplett aufgelöst und als Dublett von Dubletts interpretiert werden. Infolge der ^1H-^{31}P-Kopplung mit dem räumlich näheren Phosphoratom erscheint das Signal des Protons am tertiären C-Atom als Dublett ($^2J_{HP}$ = 10.5 Hz), welches durch Fernkopplung mit dem über Sauerstoff gebundenen P-Atom zusätzlich aufgespalten wird ($^3J_{HP}$ = 2.5 Hz).

Diese Umwandlung Alkohol → Phosphinat stellt eine Analogie zu der bereits erwähnten Isomerisierung der als Acetat bzw. Benzoat auftretenden dimeren Acyl(diphenyl)phosphanoxide ($R = CH_3$, C_6H_5) in die entsprechenden Phosphinate dar und bestätigt das allgemeine Prinzip, daß α-Hydroxyphosphorylverbindungen des Typs $\geq P(O)-C(OH)$ stets bestrebt sind, die thermodynamisch stabileren $\geq P(O)-O-CH$ Isomeren zu bilden[40,41,95-101]. Dieses Reaktionsverhalten zeigen auch die entsprechenden, anstelle von Sauerstoff Stickstoff enthaltenden Verbindungen[102-104]:

(10)

Während in den Massenspektren der Phosphinate die Molekülpeaks mit mittlerer bis starker Intensität erscheinen, traten in den Elektronenstoß-induzierten Massenspektren der isomeren phosphorylierten Alkohole Molekülpeaks nur sehr

Tab. 5. Charakteristische IR- (fest/KBr) sowie $^{31}P-\{^{1}H\}$- (in $CHCl_3$) und ^{1}H-NMR-Daten (in $CDCl_3$) der Phosphinate $RC[R'_2P(O)][OP(O)R'_2]H$

R	R'	$\tilde{\nu}$(C-H) [cm^{-1}]	ν(P=O) [cm^{-1}]	$\delta^{31}P$ (d) [ppm]	$^{3}J_{PP}$ [Hz]	$\delta^{1}H$ [ppm]	J [Hz]
CH_3	CH_3	2940 s	1218 sst	55.1 (POCP)	18	6.78 (m, CH)	
			1185 sst	44.9 (PCOP)	18	1.77 (m, PCH_3 + CCH_3)	
CH_3	C_6H_5	2860 s	1235 sst	33.9 (POCP)	25	5.50 (m, CH)	
			1210 sst	31.2 (PCOP)	25	1.55 (dd, $^{3}J_{HP}$ = 14.5, CH_3CP; $^{2}J_{HH}$ = 7.0, CH_3CH)	
C_6H_5	C_6H_5	2940 ss	1220 sst	32.3 (POCP)	6	6.35 (dd, $^{2}J_{HP}$ = 10.5, HCP; $^{3}J_{HP}$ = 2.5, HCOP)	
			1208 sst	30.2 (PCOP)	6		
$3.5-(NO_2)_2C_6H_3$	C_6H_5	2938 s	1225 sch	36.8 (POCP)	23	6.45 (m, CH)	
			1242 sst	29.1 (PCOP)	23		

Tab. 6. MS-Daten der phosphorylierten Alkohole $RC[R'_2P(O)]_2OH$ am Beispiel von R = CH_3; R' = CH_3, C_6H_5 (I = relative Intensität, bezogen auf den Peak mit I = 100%; Felddesorption, 8 kV)

Zuordnung	$CH_3C[(CH_3)_2P(O)]_2OH$		$CH_3C[(C_6H_5)_2P(O)]_2OH$	
	m/e	I	m/e	I
$[M+H]^+$	199	10	447	6
$[M]^+$	198	17	446	14
$[M-CH_3OH]^+$	154	5	402	4
$[M-R'_2PO+H]^+$			246	5
$[M-R'_2PO]^+$	121	43	245	22
$[M-R'_2PO-H]^+$	120	80	244	32
$[R'_2PO_2+H]^+$	94	14	218	5
$[R'_2PO+2H]^+$	79	13	203	29
$[R'_2PO+H]^+$	78	100	202	100
$[R'_2PO]^+$	77	43	201	17

schwach oder gar nicht auf. Erst wenn man zur schonenderen Felddesorption-MS übergeht finden sich Molekülpeaks von 5-25% Intensität. Weitere charakteristische Fragmente sind $[M-H]^+$, $[M-R']^+$, $[M-2R']^+$, $[M-OPR'_2]^+$ und $[R'_2PO_2]^+$. Charakteristischerweise erscheint das Bruchstück m/e = 201, $[Ph_2PO]^+$ in allen diphenylphosphorylierten Alkoholen und Phosphinaten mit der maximalen Intensität 100%, auch des-

Tab. 7. MS-Daten der Phosphinate $RC[R'_2P(O)][OP(O)R'_2]H$ am Beispiel von R = CH_3; R' = CH_3, C_6H_5 (I = relative Intensität bezogen auf den Peak mit I = 100%; Elektronenenergie: 70 eV; Temperatur der Ionenquelle: 180°C)

Zuordnung	$CH_3C[(CH_3)_2P(O)]$-$[OP(O)(CH_3)_2]H$		$CH_3C[Ph_2P(O)]$-$[OP(O)Ph_2]H$	
	m/e	I	m/e	I
$[M]^+$	198	5	446	24
$[M-H]^+$	197	3	445	12
$[M-CH_3CO]^+$	155	28	403	67
$[M-CH_3COH]^+$	154	73	402	100
$[M-R']^+$			369	22
$[M-2R']^+$	158	8	302	5
$[M-R'_2PO]^+$	121	100	245	100
$[R'_2PO_2H]^+$	94	49	218	68
$[R'_2PO_2]^+$	93	100	217	100
$[R'_2POH]^+$	78	31	202	90
$[R'_2PO]^+$	77	100	201	100
$[R'_2PO-H_2]^+$			199	100
$[R'_2P]^+$	61	45	185	42
$[R'_2P-H_2]^+$			183	57
$[R'_2-H_2]^+$			152	28
$[R'P]^+$	46	20	108	5
$[R']^+$			77	100
$[PO]^+$	47	35	47	47

sen - nach einem bekannten Fragmentierungsschema[84-87] entstehenden - Zerfallsprodukte wie $[(C_6H_5)_2P]^+$, $[(C_6H_4)_2P]^+$ und $[(C_6H_4)_2]^+$ treten mit hohen Intensitäten auf.

8) Verhalten von Acyl(diaryl)phosphanen gegenüber molekularem Sauerstoff - Mechanistische Untersuchung der verschiedenen Oxidationsabläufe

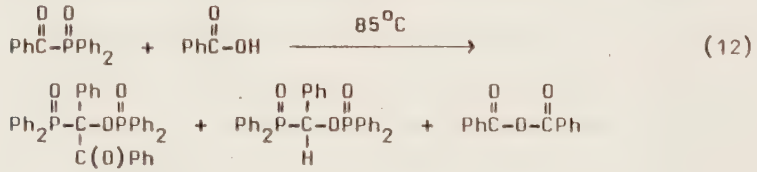
1. Das Verhalten aromatischer Acyl(diphenyl)phosphane gegenüber molekularem Sauerstoff

Wie im vorhergehenden Kapitel gezeigt wurde, lassen sich die extrem empfindlichen aliphatischen Acyl(diphenyl)phosphane beim Einhalten spezifischer Reaktionsbedingungen auf verschiedenen Wegen, insbesondere aber durch Oxidation der entsprechenden Acylphosphane mit Sauerstoff, synthetisieren. Dagegen verhält sich Benzoyl(diphenyl)phosphan bei 20°C gegenüber molekularem Sauerstoff indifferent.

$$PhC(=O)-PPh_2 + O_2 \not\longrightarrow PhC(=O)-P(=O)Ph_2 \qquad (11)$$

Auch alle anderen früheren Versuche, die bei Raumtemperatur luftstabilen Aroyl(diphenyl)phosphane mit O_2 zu den entsprechenden Phosphanoxiden umzusetzen, führten nicht zum Ziel[21-24].

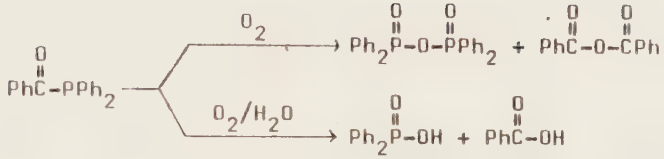
Allerdings gelingt - wie weiter oben berichtet - die Darstellung von Benzoyl(diphenyl)phosphanoxid durch ARBUSOV- bzw. Schmelzreaktion[45] mit $Ph_2P(O)H$ und $(PHCO)_2O$. Letztere hat allerdings den Nachteil, daß bei der erforderlichen Temperatur von 85°C entstehendes $PhC(O)P(O)Ph_2$ teilweise dimerisiert und gebildeter, nicht rasch genug wegsublimierender Benzoesäure Wasser entzieht, wobei das Phosphinat $PhC[Ph_2P(O)][OP(O)Ph_2]H$ als weiteres Nebenprodukt entsteht. In Übereinstimmung damit wird trotz stöchiometrischer Verwendung der Ausgangsprodukte stets Benzoesäureanhydrid gefunden. Erhitzt man aus der ARBUSOV-Reaktion erhaltenes Benzoylphosphanoxid mit wasserfreier Benzoesäure, so erhält man ebenfalls die genannten Verbindungen:



(12)

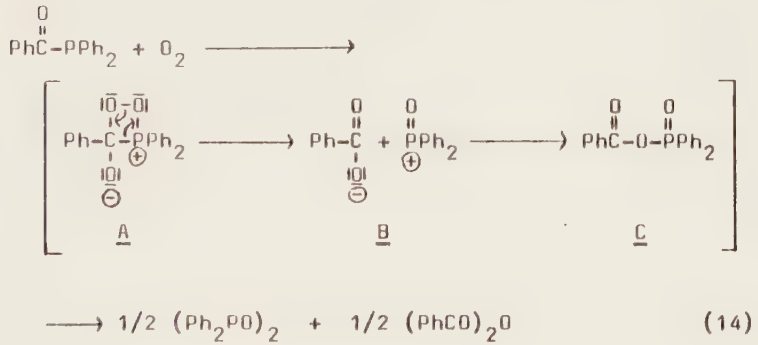
Oxidiert man $PhC(O)PPh_2$ unter rigorosem Wasserausschluß jedoch in siedendem Benzol mit molekularem Sauerstoff, so bilden sich nach einigen Stunden nahezu quantitativ die Anhydride der Diphenylphosphin- und Benzoesäure. Ohne Lösungsmittel reagiert Benzoylphosphan selbst bei 100°C nur teilweise mit Sauerstoff zu den genannten Anhydriden. Die entsprechenden Säuren fallen bei Verzicht auf Trocknung des Lösungsmittels[23] oder durch gezielte Zugabe von Wasser in

das Reaktionsgemisch an.



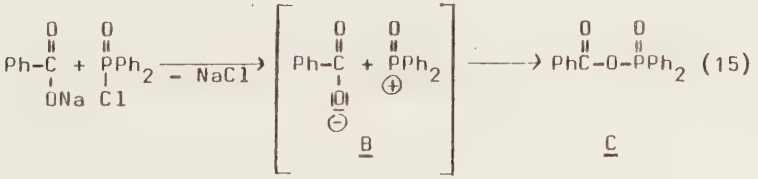
(13)

Vermutlich wird Sauerstoff in Anlehnung an die Oxidation von Alkylidenphosphoranen[105,106] an die P-C_{Acyl}-Gruppe von $PhC(O)PPh_2$ addiert (A), über das Ionenpaar B erfolgt dann Umlagerung zum thermisch labilen gemischten Anhydrid C[105]:



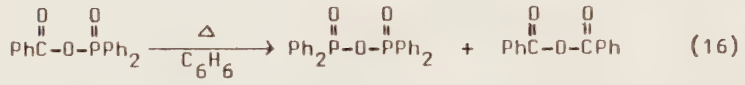
(14)

Um diesen Reaktionsweg zu beweisen wurde Chlor(diphenyl)-phosphanoxid mit Natriumbenzoat umgesetzt:



(15)

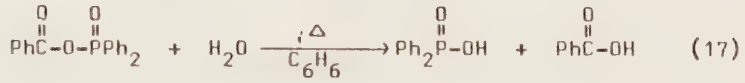
Tatsächlich läßt sich bei Raumtemperatur Benzoyl(diphenyl)-phosphinat (C) isolieren, welches in siedendem Benzol in die homogenen Anhydride "disproportioniert"[107,108]:



(16)

C

In Abb. 1 ist die Disproportionierung IR-spektroskopisch verfolgt worden. Die IR-Aufnahmen wurden im Abstand von 30 min aufgenommen, nach 2 h war die Umlagerung vollendet. C verhält sich damit wie andere gemischte Phosphorsäure- und Phosphinsäure-Carbonsäure-Anhydride[33,109-113]. Gibt man gezielt Wasser in die siedende benzolische Lösung von C, so fallen statt der homogenen Anhydride die entsprechenden Säuren an:



(17)

C

Somit konnte der Reaktionsweg der Oxidation von Benzoyl-(diphenyl)phosphan mit Sauerstoff zum Benzoyl(diphenyl)phosphinat C mit allen Zwischenstufen (A,B) und Folgeprodukten sowohl ohne als auch bei Anwesenheit von Wasser aufgeklärt werden.

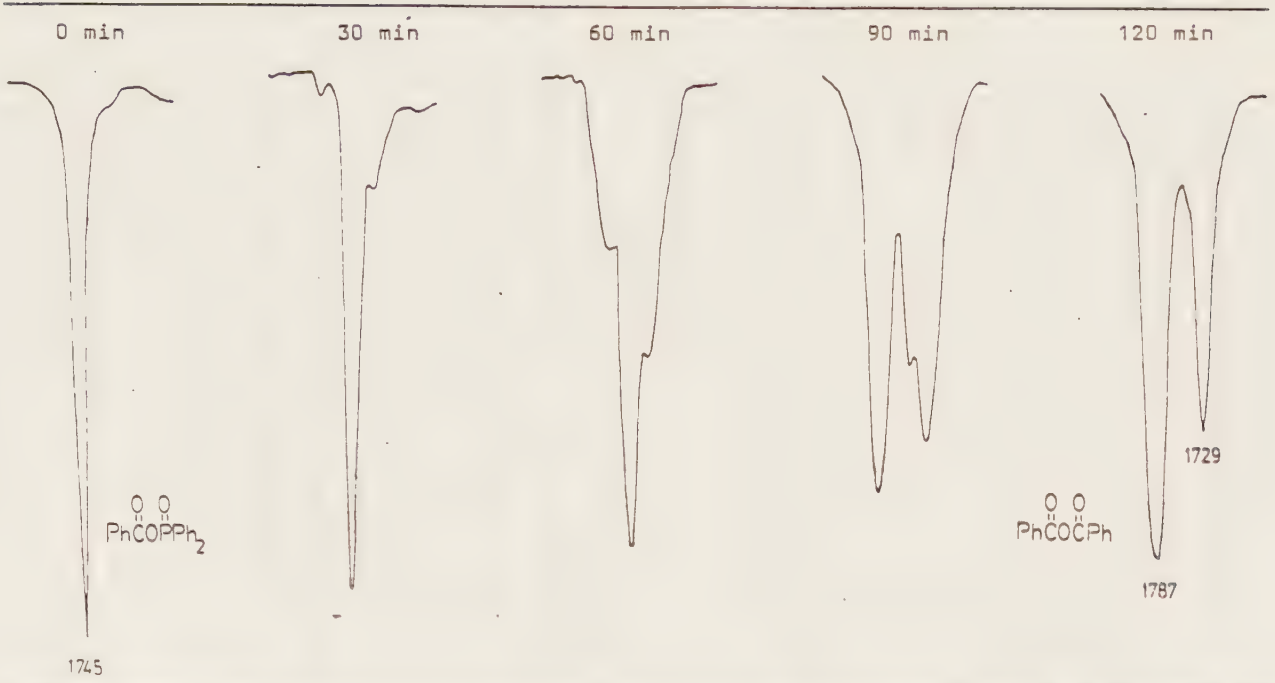
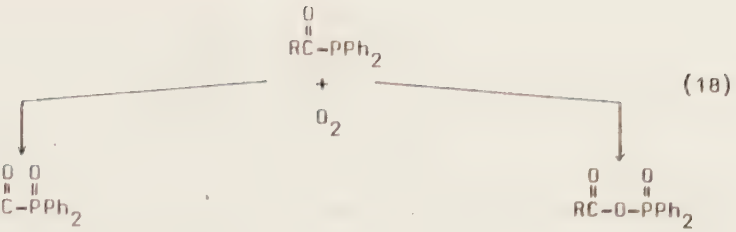


Abb. 1. IR-spektroskopische Verfolgung der "Disproportionierung" von $PhC(O)OP(O)Ph_2$ zu $(PhCO)_2O$ und $(Ph_2PO)_2O$ im Bereich von 1850 bis 1650 cm^{-1} (fest/KBr)

Im Gegensatz zu den aliphatischen Acyl(diphenyl)phosphanen lassen sich neben Benzoyl(diphenyl)phosphan bekanntlich auch andere Aroyl(diphenyl)phosphane mit molekularem Sauerstoff nicht in die entsprechenden Phosphanoxide überführen[21-24]. Dies ist jedoch nicht auf sterische Gründe als Folge der räumlich anspruchsvollen Aroylgruppen zurückzuführen, denn andere Acylphosphane wie $C(CH_3)_3C(O)PPh_2$ und $3.5\text{-}(NO_2)_2C_6H_3C(O)PPh_2$, welche die besonders voluminöse Pivaloyl- bzw. 3.5-Dinitrobenzoylgruppe enthalten, reagieren - wie bereits weiter oben gezeigt - mit Sauerstoff in Ether problemlos zu den entsprechenden Phosphanoxiden. Das von Benzoyl(diphenyl)phosphan abweichende Verhalten vom 3.5-Dinitrobenzoyl(diphenyl)phosphan gegenüber molekularem Sauerstoff ist unzweifelhaft auf die stark elektronenziehende Wirkung der beiden in meta-Stellung befindlichen Nitrogruppen zurückzuführen[24]. Auch die Eigenschaften des erst kürzlich synthetisierten Pentafluorbenzoyl(diphenyl)phosphans[44,83] sprechen dafür, daß sterische Effekte die Reaktivität kaum beeinflussen. Durch stark elektronenziehende Substituenten wie NO_2 oder F am Aroylrest kann sie jedoch soweit erhöht werden, daß die sonst nur bei aliphatischen Acyl(diphenyl)phosphanen bekannte Oxidation zum Phosphanoxid auch bei Aroyl(diphenyl)phosphanen möglich wird.



(18)

(R = stark elektronenziehender aromatischer Rest)

(R = aromatischer, nicht aktivierter Rest)

2. Das ambivalente Verhalten aliphatischer Acyl(diphenyl)-phosphane gegenüber molekularem Sauerstoff

2.1. "Langsame Oxidation"

Während aromatische Acyl(diaryl)phosphane von Sauerstoff in Abhängigkeit der Substituenten am Aroylrest entweder zu Aroylphosphanoxiden oder Aroylphophinaten oxidiert werden, ist die entsprechende Oxidation aliphatischer Acyl(diaryl)-phosphane zu Acylphosphinaten nicht bekannt. Beim langsamen Einleiten von molekularem Sauerstoff in eine etherische Lösung von $CH_3C(O)PPh_2$ unter rigorosem Wasserausschluß greift dieser ausschließlich am dreibindigen Phosphor-Atom an, unter Bildung des gegenüber Nukleophilen extrem empfindlichen Acetyl(diphenyl)phosphanoxids[41-43]:

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-PPh_2 \;+\; 1/2\ O_2 \xrightarrow[\text{"langsam"}]{\text{(in Ether)}} CH_3\overset{O\ O}{\overset{\|\ \|}{C}}-PPh_2$$

Verzichtet man auf die extreme Trocknung des Sauerstoffs bzw. des Lösungsmittels, so bildet sich sofort der phosphorylierte Alkohol $CH_3C[Ph_2P(O)]_2OH$[21,22,65]. Daß die Weiterreaktion in entscheidender Weise von Wasser abhängt und das Proton der OH-Gruppe des zweifach phosphorylierten Ethanols hiervon stammt, konnte durch gezielte Umsetzung von D_2O mit Acetyl(diphenyl)phosphanoxid, $CH_3C(O)P(O)Ph_2$, die quantitativ zum deuterierten Alkohol $CH_3C[Ph_2P(O)]_2OD$ führt, welcher sich zum deuterierten Phosphinat $CH_3C[Ph_2(O)][OP(O)Ph_2]D$ isomerisieren läßt, bewiesen werden.

Die deuterierten Verbindungen lassen sich IR- und massenspektroskopisch eindeutig identifizieren. Im IR-Spektrum von $CH_3C[Ph_2P(O)]_2OD$ erscheint bei 2360 cm^{-1} eine breite Bande, welche in den Bereich der O-D-Valenzschwingung von deuterierten α-Hydroxy-Phosphoryl-Verbindungen[114] fällt und um 760 Wellenzahlen gegenüber der entsprechenden ν(O-H) langwellig verschoben ist. Beim Phosphinat $CH_3C[Ph_2P(O)][OP(O)Ph_2]D$ beobachtet man $\nu(C_{aliphat.}\text{-}D)$ bei 2285 cm^{-1}, während $\nu(C_{aliphat.}\text{-}H)$ des nicht-deuterierten Spezies bei 2860 cm^{-1} erscheint. In den Massenspektren der beiden deuterierten Isomeren treten die Molekülpeaks infolge des Einbaus von Deuterium um eine Masseneinheit hö-

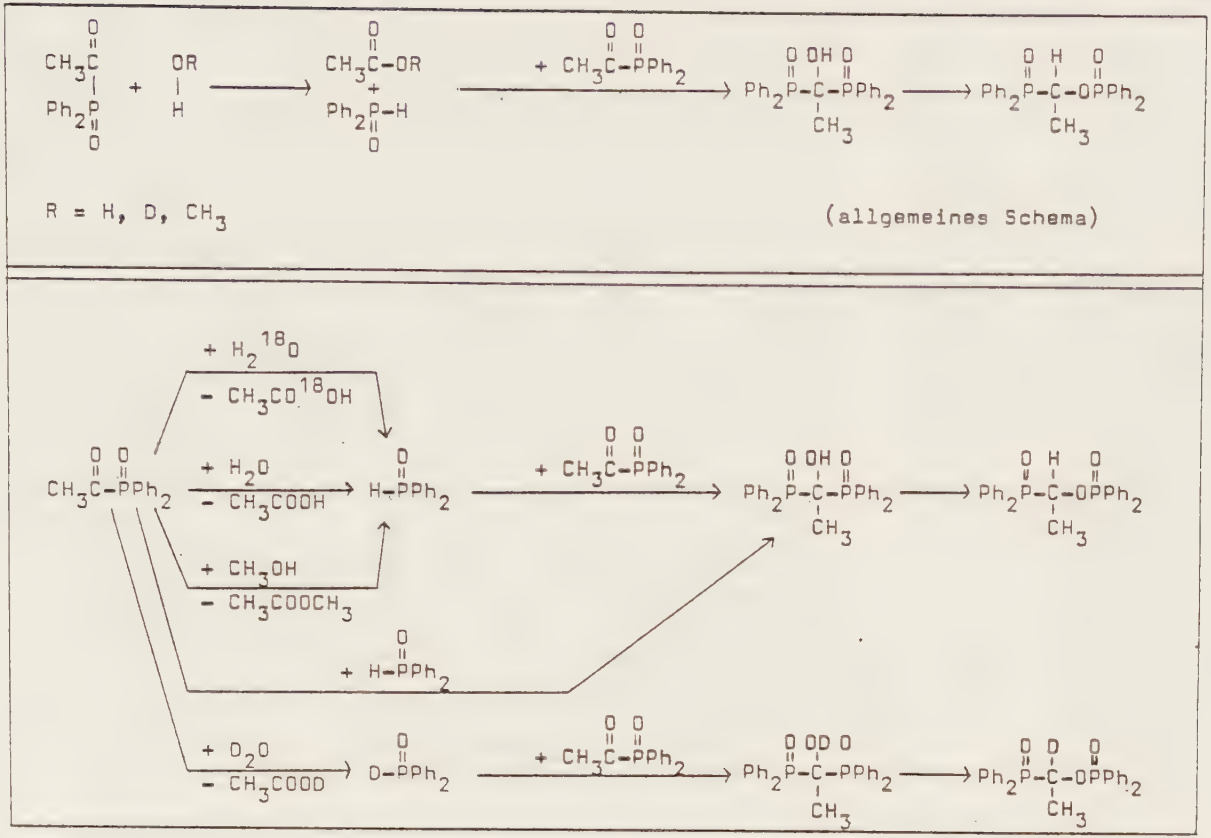


Abb. 2. Schema der Solvolyse von Acetyl(diphenyl)phosphanoxid

her auf als bei dem entsprechenden protonierten Alkohol (vgl. Tab. 5), bzw. Phosphinat (vgl. Tab. 6).

$CH_3C(O)P(O)Ph_2$ wird durch Wasser zunächst hydrolysiert und in Essigsäure und Diphenylphosphanoxid gespalten (vgl. Abb. 2). Versuche mit $H_2{}^{18}O$ beweisen, daß die ^{18}OH-Gruppe an den Acyl- und das verbleibende Proton an den Phosphoryl-Rest wandern. Die isotopenmarkierte Carbonsäure $CH_3CO^{18}OH$ konnte massenspektrometrisch eindeutig identifiziert werden.

Führt man zeitabhängig IR-spektroskopische Untersuchungen der "langsamen Oxidation" von $CH_3C(O)PPh_2$ bei Anwesenheit von Feuchtigkeit durch, so nimmt die Intensität der νC=O-Bande des Acylphosphans zugunsten von $\nu(\geq C{=}O)$ des Acylphosphanoxids $CH_3C(O)P(O)Ph_2$ ab. Schon nach wenigen Minuten beobachtet man eine zusätzliche Absorption bei 2330 cm^{-1}, die nur einer P-H-Valanzschwingung[115] zugeordnet werden kann. Sobald das Phosphan vollständig zum Phosphanoxid oxidiert ist (Entfärbung der Lösung), verschwinden beide $\nu(\geq C{=}O)$ und ν(P-H), da sich noch nicht hydrolysiertes $CH_3C(O)P(O)Ph_2$ mit gebildetem $Ph_2P(O)H$ zum zweifach phosphorylierten Ethanol $CH_3C[Ph_2P(O)]_2OH$ umsetzen. Die Reaktion von hydrolytisch entstandenem Diphenylphosphanoxid mit Acetyl(diphenyl)phosphanoxid läßt sich durch direkte Einwirkung von $CH_3C(O)P(O)Ph_2$ auf $Ph_2P(O)H$ beweisen, wobei nahezu quantitativ 1.1-Bis(diphenylphosphoryl)ethanol entsteht. Anstelle von Wasser kann die Solvoyse auch mit

Methanol durchgeführt werden[67], wobei Methylacetat und der phosphorylierte Alkohol anfallen (vgl. Abb.2).

Gleichzeitig durchgeführte anloge Untersuchungen der "langsamen Oxidation" von Diphenyl(trifluoracetyl)phosphan mit molekularem Sauerstoff[43,83] bestätigen diese Ergebnisse.

2.2. "Schnelle Oxidation"

Die bei der Oxidation von Acyl(diphenyl)phosphanen früher beobachtete Eliminierung von Kohlendioxid und (1-H-Perfluor)Alkanen[30-33,40,65] ist auf eine Konkurrenzreaktion zurückzuführen, die ausbleibt, wenn man in verdünnte Etherlösungen der Acylphosphane Sauerstoff so langsam einleitet, daß dieser gerade absorbiert wird ("langsame Oxidation").

Wird $CH_3C(O)PPh_2$ in einem geschlossenen Gefäß ohne Lösungsmittel mit einem großen Überschuß von rigoros getrocknetem Sauerstoff umgesetzt ("schnelle Oxidation"), so entstehen in einer exothermen Reaktion spontan Kohlendioxid neben geringen Mengen Ethan, das gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischem Material nachgewiesen wurde. Die Carbonylgruppe des Acetyl(diphenyl)phosphans wird bei diesem Vorgang quantitativ als CO_2 abgespalten. Aufgrund zeitabhängiger ^{31}P- und ^{1}H-NMR-Messungen (vgl. Abb. 3 und 4) erhält man in diesem Fall nicht das Acylphosphanoxid $CH_3C(O)P(O)Ph_2$, sondern das Phosphan CH_3PPh_2 sowie wenig Tetraphenyldiphosphan, welche durch weitere Einwirkung von

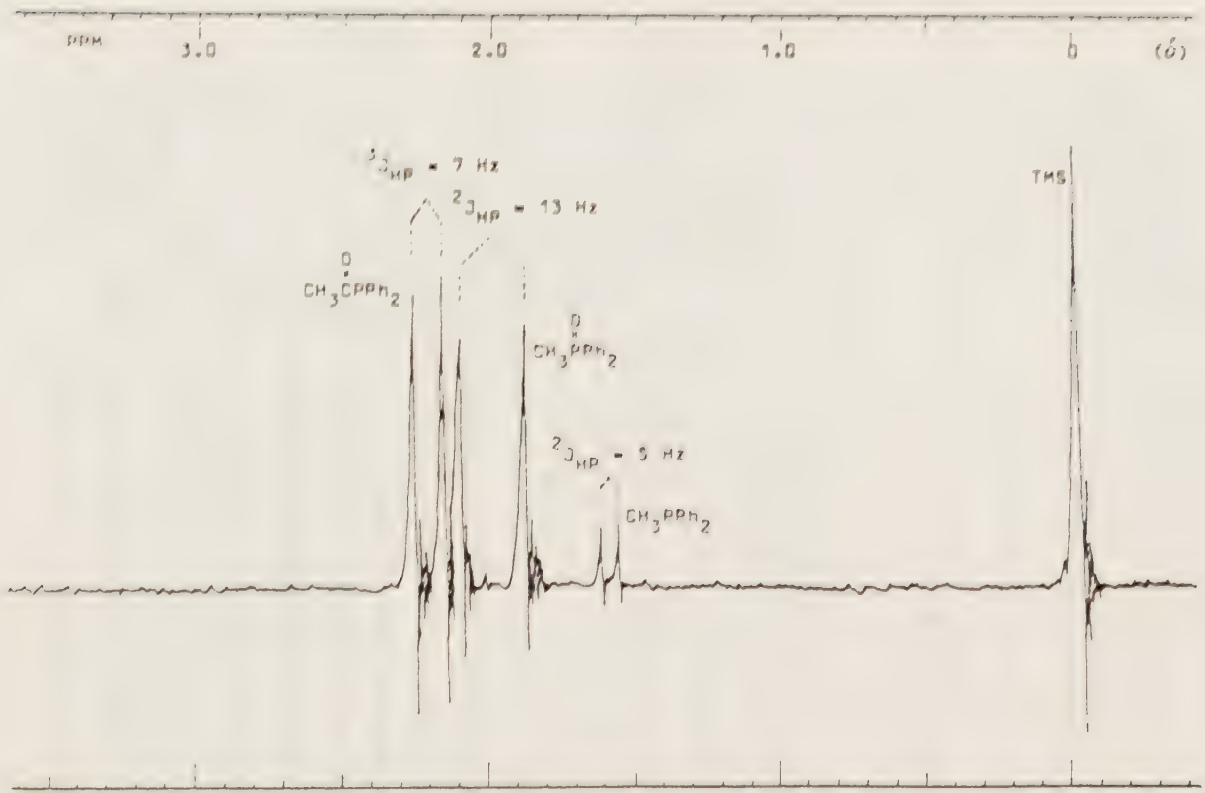


Abb. 3. ^{1}H-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) der "schnellen Oxidation" von $CH_3C(O)PPh_2$

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-PPh_2 + O_2 \xrightarrow[\text{"schnell"}]{\text{(ohne Solvens)}} \qquad (20)$$

$$CO_2 + CH_3PPh_2 + Ph_2P-PPh_2 \xrightarrow{O_2} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{P}}Ph_2 + Ph_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-\overset{O}{\overset{\|}{P}}Ph_2$$

Sauerstoff zu den Phosphanoxiden $CH_3P(O)Ph_2$ und $[Ph_2P(O)-]_2$ oxidiert werden. Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich in guter Ausbeute Methyl(diphenyl)phosphanoxid und in geringen Mengen Tetraphenyldiphosphandioxid isolieren. Das oxidationsempfindliche Methyl(diphenyl)phosphan gewinnt man allerdings nur bei vorzeitiger Beendigung der Sauerstoffeinwirkung.

In Tab. 7 sind die spektroskopischen Daten aus den zeitabhängigen NMR-Untersuchungen der "schnellen Oxidation" von $CH_3C(O)PPh_2$ zusammengestellt (vgl. Abb. 3 und 4). Dabei wurden laufend Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und im Spektrometer untersucht. Die auf anderem Weg dargestellten authentischen Vergleichsverbindungen wurden im gleichen Lösungsmittel vermessen, wobei sich im ^{31}P- und ^{1}H-NMR-Spektrum eine Übereinstimmung der Signallage von $\pm$ 0.1 bzw. $\pm$ 0.02 ppm ergab. Um auch eine zufällige Übereinstimmung der Signale auszuschließen, wurden Reaktionsgemisch und Vergleichsmaterial sowohl in einem polaren (Chloroform) als auch in einem unpolaren Solvens (Cyclohexan) vermessen, da die Lage der Signale von Phosphanen und Phosphanoxiden merklich lösungsmittelabhängig ist[116].

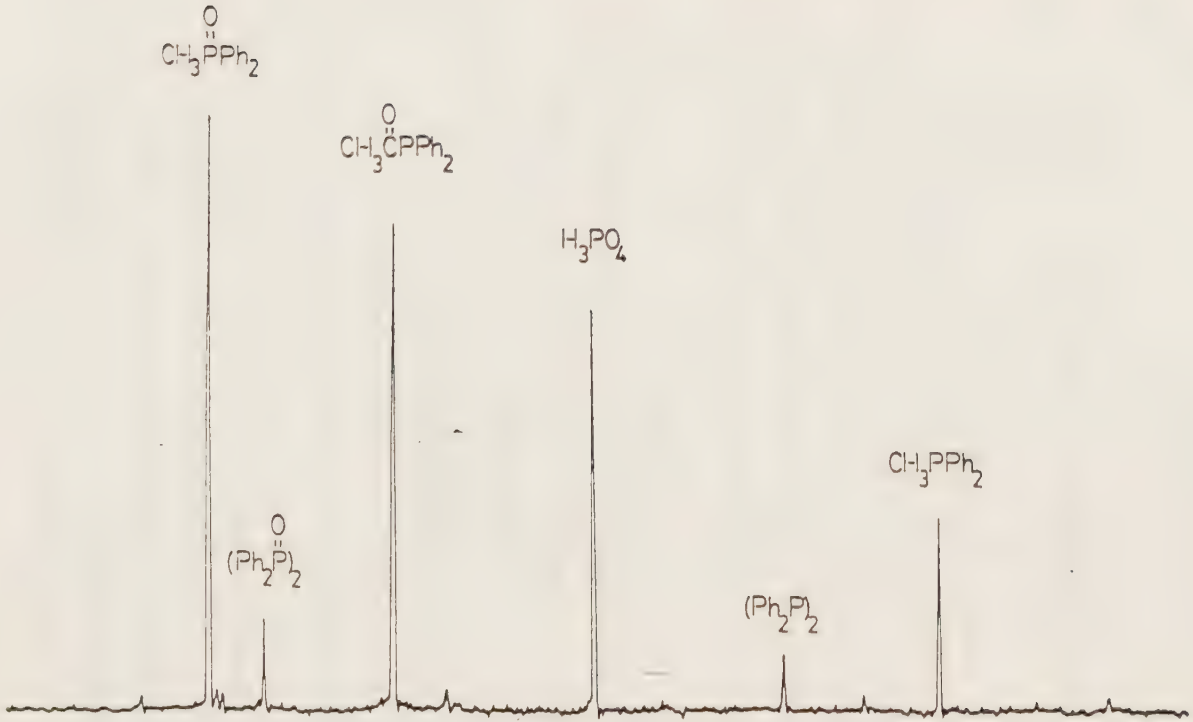


Abb. 4. $^{31}P-\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum (in $CHCl_3$) der "schnellen Oxidation" von $CH_3C(O)PPh_2$

Durch rasche Oxidation gelingt es also die Reaktion so zu steuern, daß der Sauerstoff selektiv das Carbonyl-C-Atom des Acylphosphans unter Abspaltung von CO_2 oxidiert.

Tab. 7. $^{31}P-\{^1H\}$- (in $CHCl_3$ bzw. C_6H_{12}) und ^1H-NMR-Daten (in $CDCl_3$) der zeitabhängigen Untersuchungen der "schnellen Oxidation" von $CH_3C(O)PPh_2$ mit Sauerstoff

	$\delta^{31}P$ (in $CHCl_3$) [ppm]	$\delta^{31}P$ (in C_6H_{12})	δ^1H [ppm]	J [Hz]
$CH_3C(O)PPh_2$	17.5	15.8	2.17	$^3J_{PH}$ = 7
CH_3PPh_2	- 27.1	- 27.8	1.58	$^2J_{PH}$ = 5
$[Ph_2P-]_2$	- 14.9	- 15.3		
$CH_3P(O)Ph_2$	29.8	30.5	2.02	$^2J_{PH}$ = 13
$[Ph_2P(O)-]_2$	23.6	25.9		

Die Reaktionsprodukte lassen auf einen radikalischen Verlauf der oxidativen P-C-Bindungsspaltung schließen. Insbesondere die Bildung von Methyl(diphenyl)phosphan, Ethan und Tetraphenyldiphosphan ist nur denkbar, wenn intermediär Diphenylphosphinyl- und Methylradikale auftreten.

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-PPh_2 \xrightarrow[\text{"schnell"}]{O_2} CH_3^{\bullet} + \overset{O}{\overset{\|}{C}}\overset{O}{\overset{\|}{}} + {}^{\bullet}PPh_2 \qquad (21)$$

$$\longrightarrow H_3C-CH_3 + CH_3-PPh_2 + Ph_2P-PPh_2$$

Bekanntlich zeigen Diphenylphosphinylradikale keine Affinität zu molekularem Sauerstoff, so daß Ph_2P-Radikale zu $Ph_2P\text{-}PPh_2$ kombinieren[117]. Erst in einer Folgereaktion werden dann die Kombinationsprodukte von überschüssigem Sauerstoff oxidiert:

$$CH_3PPh_2 + Ph_2P\text{-}PPh_2 \xrightarrow{O_2} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{P}}Ph_2 + Ph_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{P}}Ph_2 \quad (22)$$

Bemerkenswerterweise konnte mit Tetraphenyldiarsan, $Ph_2As\text{-}AsPh_2$, bei der Umsetzung von Diphenyl(trifluoracetyl)-arsan mit molekularem Sauerstoff nur ein Produkt aus der radikalischen Oxidation isoliert werden[118]. Vergleicht man thermodynamische Daten von Organo-Phosphorverbindungen mit denjenigen der homologen Organylarsane, so zeigt sich, daß zwar die Element-Element-Bindung in Diphosphanen und Diarsanen vergleichbar ist (vgl. Tab. 8), die Element-Kohlenstoff-Bindungsenergie jedoch vom Phosphor zum Arsen auf die Hälfte abnimmt. Diese thermodynamischen Daten fordern ge-

Tab. 8. Vergleich einiger Bindungsenergien von Phosphor- und Arsenverbindungen [kJ]

>P-P<	21[119]	>P-C	15[120]
>As-As<	20[119]	>As-C	8[121]

radezu eine radikalische As-C-Bindungsspaltung heraus. Die Möglichkeit eines Angriffs des Sauerstoffs am Arsen wird

durch die geringere Basizität des Arsans zusätzlich vermindert.

Nach ESR-Untersuchungen liegt Acetyl(diphenyl)phosphan bereits bei Raumtemperatur in sehr geringer Konzentration in Form von Radikalen vor. Eine Untersuchung der Radikaloxidation von $CH_3C(O)PPh_2$ im ESR-Spektrometer scheitert jedoch daran, daß die für die Bildung der Radikale R• und Ph_2P• notwendige hohe lokale Sauerstoffkonzentration nur in einem großvolumigen Gefäß unter starkem Rühren erreicht werden kann. Da diese Bedingungen im Meßröhrchen nicht eingehalten werden können, tritt die "langsame Oxidation", die zur Bildung von $CH_3C(O)P(O)Ph_2$ führt, in den Vordergrund. Aus denselben Gründen scheitern CIDNP-Versuche, welche ohnehin nur in Lösung durchzuführen sind[122]. Außerdem lassen sich keine üblichen Radikalfänger verwenden, da sie entweder mit Sauerstoff oder $CH_3C(O)PPh_2$ reagieren. Fügt man aber während der "raschen Oxidation" Wasser oder Alkohole hinzu, so wirken diese als Radikalfänger unter Bildung von Methan und Diphenylphosphinsäure[43,123-126]:

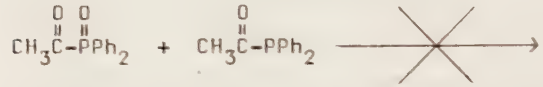
$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-PPh_2 \xrightarrow[\text{"schnell"}]{O_2} CH_3\bullet + CO_2 + \bullet PPh_2 \qquad (23)$$

$$\downarrow ROH/O_2$$

$$CH_4 + HO-\overset{O}{\overset{\|}{P}}Ph_2$$

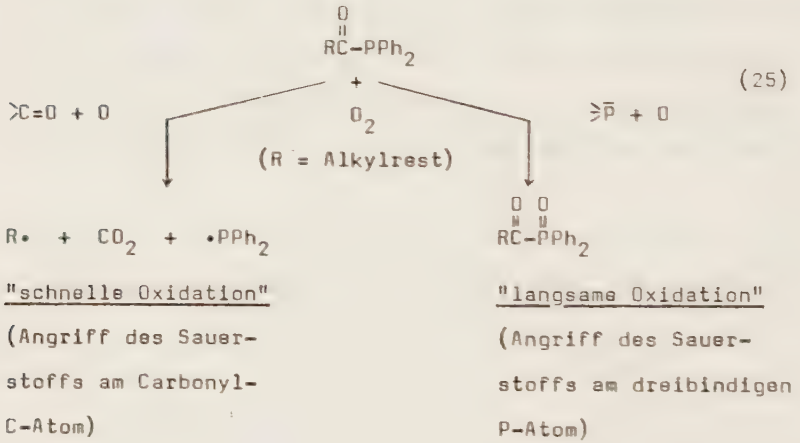
R = H, CH_3, $(CH_3)_2CH$

Daß die Bildung des Kohlendioxids nicht auf eine Reaktion von $CH_3C(O)P(O)Ph_2$ mit $CH_3C(O)PPh_2$ zurückzuführen ist[127], konnte durch Erwärmen eines äquimolaren Gemisches von Acylphosphan und -oxid bewiesen werden. Weder läßt sich ^{31}P-NMR-spektroskopisch eine Umsetzung nachweisen noch wird bei Headspace-GC-Untersuchungen CO_2 gefunden.



(24)

Tertiäre Phosphane, die sich mit Sauerstoff quantitativ zu Phosphanoxiden umsetzen, durch Änderung der Reaktionsbedingungen aber auch einem vollständigen P-C-Bindungsbruch unterliegen, waren bislang unbekannt. Mit dem Acyl-



(25)

"schnelle Oxidation"
(Angriff des Sauerstoffs am Carbonyl-C-Atom)

"langsame Oxidation"
(Angriff des Sauerstoffs am dreibindigen P-Atom)

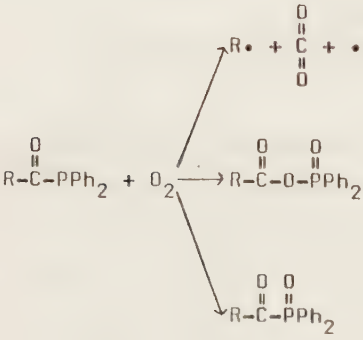
phosphan $CH_3C(O)PPh_2$, welches am Phosphoratom zwei gegen P-C-Bindungsspaltung indifferente Arylreste und einen durch eine funktionelle Gruppe am α-C-Atom aktivierten Alkylrest enthält, konnte erstmals gezeigt werden, daß sich die Oxidation mit molekularem Sauerstoff durch Variation der Reaktionsbedingungen in die eine oder andere Richtung steuern läßt, da Acetyl(diphenyl)phosphan molekularem Sauerstoff zwei reaktive Zentren anbietet.

Ein Parallelversuch[43,83] mit Diphenyl(trifluoracetyl)-phosphan, $CF_3C(O)PPh_2$ zeigt ebenfalls ambivalentes Verhalten gegenüber molekularem Sauerstoff. Ganz analog werden bei der "langsamen Oxidation" das entsprechende Phosphanoxid $CF_3C(O)P(O)Ph_2$ und bei der "schnellen Oxidation" CO_2 und C_2F_6 sowie die Phosphane CF_3PPh_2 und $(Ph_2P-)_2$ gebildet. Im Gegensatz zu CH_3PPh_2 wird jedoch CF_3PPh_2[42,59,83,128,129] von überschüssigem Sauerstoff nicht zu (bisher unbekanntem) $CF_3P(O)Ph_2$ oxidiert. Bei der Radikalabfangreaktion mit Wasser oder Alkoholen werden CF_3H und Ph_2PO_2H gefunden.

3. Vergleich der drei verschiedenen Oxidationsmechanismen

Durch Variation der Reaktionsbedingungen gelingt es, die Oxidation von aliphatischen Acyl(diaryl)phosphanen mit molekularem Sauerstoff in zwei verschiedene Richtungen zu steuern: Ohne Solvens ("schnelle Oxidation") wird in einem radikalischen Ablauf selektiv die α-Carbonylgruppe unter Eliminierung von CO_2 oxidiert (I). Beim langsamen Einleiten

von Sauerstoff in eine verdünnte Lösung des aliphatischen Acylphosphans bleibt hingegen der kinetisch gesteuerte P-C-Bindungsbruch aus. Der Sauerstoff greift ausschließlich am dreibindigen Phosphor an, unter Bildung des thermodynamisch bevorzugten Acylphosphanoxids (III). Zwischen I und III stehen die bei Raumtemperatur luftstabilen ("nicht aktivierten") aromatischen Acyl(diphenyl)phosphane, welche sich erst bei höherer Temperatur mit Sauerstoff umsetzen, wobei dieser unter Bildung von Aroyl(diphenyl)phosphinaten das Carbonyl-C-Atom und den Phosphor angreift (II). Durch Variation des Aroylrestes gelingt es jedoch mit stark elektronenziehenden ("aktivierenden") Substituenten die Reaktivität der aromatischen Acyl(diphenyl)phosphane soweit zu erhöhen, daß die sonst nur bei aliphatischen Acylphosphanen bekannte Oxidation zu den entsprechenden Acylphosphanoxiden auch bei Aroyl(diphenyl)phosphanen möglich wird. Ein radikalischer Zerfall (I) wird jedoch nicht festgestellt.



$$R\bullet + \overset{O}{\overset{\|}{C}} + \bullet PPh_2 \quad (I)$$

(R = aliphatischer Rest)

$$R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}PPh_2 + O_2 \longrightarrow R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}O\text{-}PPh_2 \quad (II)$$

(R = aromatischer, "nicht aktivierter Rest)

$$R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}PPh_2 \quad (III)$$

(R = aliphatischer oder "aktivierter" aromatischer Rest)

(26)

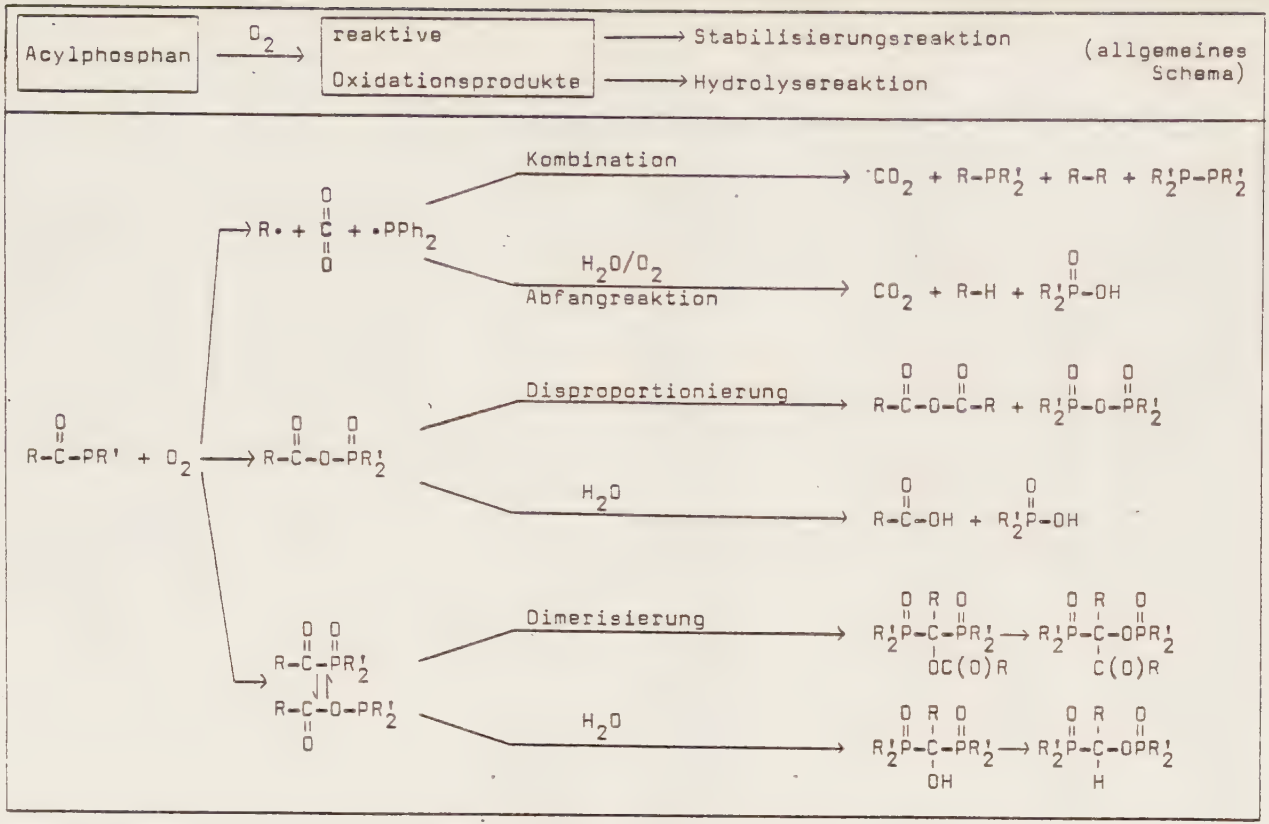


Abb. 5. Das Verhalten von Acyl(diorganyl)phosphanen gegenüber molekularem Sauerstoff

Die drei verschiedenen Mechanismen (I-III) der Oxidation von Acyl(diphenyl)phosphanen mit molekularem Sauerstoff sind insofern ähnlich, als im ersten Oxidationsschritt sehr reaktive Primärprodukte (Acylphosphanoxide $RC(O)P(O)Ph_2$; Radikale $Ph_2P^{\bullet}$ und $R^{\bullet}$; gemischte Diphenylphosphinsäure-Carbonsäure-Anhydride) entstehen. Diese stabilisieren sich gemäß Abb. 5 entweder durch Hydrolysereaktion mit H_2O oder beim Arbeiten unter striktem Wasserausschluß durch Reaktion mit sich selbst (Kombination der Radikale, Disproportionierung der gemischten Anhydride oder Dimerisierung der Acylphosphanoxide).

C) Darstellung bifunktioneller Acyl(diorganyl)phosphane und ihr Verhalten gegenüber molekularem Sauerstoff

1. Darstellung der bifunktionellen Acyl(diorganyl)phosphane $RC(O)P(Ph)-(CH_2)_2-(Ph)PC(O)R$ und -phosphanoxide $RC(O)-P(O)(Ph)-(CH_2)_2-(Ph)P(O)C(O)R$

Bifunktionelle über eine aliphatische Kohlenstoffkette verbrückte Acylphosphane des Typs $RC(O)P(Ph)-(CH_2)_n-(Ph)PC(O)R$ waren noch unbekannt. Sie sollten analog der Darstellung monofunktioneller Acylphosphane für n = 2 durch Einwirkung von Carbonsäurechloriden auf 1.2-Bis[natrium(phenyl)phosphid]ethan[130,131] zugänglich sein. Da die Metallierung von 1.2-Bis[(diphenyl)-phosphan]ethan[130] und die Umsetzung von KPHPh oder NaPHPh mit 1.2-Dihalogenethanen[131-133] infolge

zahlreicher Nebenreaktionen nur geringe Ausbeuten des Dinatriumsalzes liefert, wurde zunächst 1.2-Bis[(phenyl)-phosphan]ethan[131] dargestellt:

$$2\ PhPCl_2 + 2\ R'OH \xrightarrow{Pyridin} 2\ PhP(OR')_2 \xrightarrow[-\ 2\ R'Br]{+\ 2(BrCH_2)_2} \rightarrow$$

$$O{=}P(Ph)(OR')\text{-}(CH_2)_2\text{-}P(Ph)(OR'){=}O \xrightarrow{LiAlH_4} HP(Ph)\text{-}(CH_2)_2\text{-}PH(Ph) \qquad (27)$$

$R' = (CH_3)_2CH$

Die Überführung des disekundären Diphosphans in das Dinatriumsalz gelingt in guter Ausbeute, da keine Organylreste sondern azide Protonen substituiert werden. Das 1.2-Bis-[natrium(phenyl)phosphid]ethan fällt dabei in besonders reiner Form an.

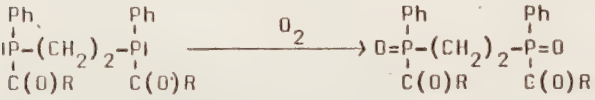
$$HP(Ph)\text{-}(CH_2)_2\text{-}PH(Ph) \xrightarrow[-\ H_2]{+\ 2\ Na} NaP(Ph)\text{-}(CH_2)_2\text{-}PNa(Ph) \qquad (28)$$

Durch Einwirkung von Säurechloriden auf das Dinatriumdiphosphid sind die 1.2-Bis[acyl(phenyl)phosphan]ethane in guter Ausbeute zugänglich:

$$NaP(Ph)\text{-}(CH_2)_2\text{-}PNa(Ph) \xrightarrow[-\ 2\ NaCl]{+\ 2\ RC(O)Cl} HP(Ph)(C(O)R)\text{-}(CH_2)_2\text{-}PH(Ph)(C(O)R) \qquad (29)$$

$R = CH_3,\ CF_3,\ C_6H_5$

Für R = CH_3 und C_6H_5 erhält man thermostabile kristalline Verbindungen, während sich das Spezies mit R = CF_3 bereits oberhalb - 30°C zersetzt. Die gelblichen, extrem sauerstoffempfindlichen bifunktionellen Acylphosphane lösen sich in den üblichen organischen Solventien. Leitet man durch ihre etherischen Lösungen molekularen Sauerstoff, so erhält man die entsprechenden Dioxide als gelbe bis orangerote Öle, welche sich auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillieren lassen.



(30)

R = CH_3, CF_3, C_6H_5

Bezüglich ihrer thermischen Stabilität und Reaktivität liegen die in polaren organischen Solventien gut löslichen bifunktionellen Acylphosphanoxide zwischen den Acyl(diaryl)- und Acyl(dialkyl)phosphanoxiden und sind somit den gemischten Acyl(alkylaryl)phosphanoxiden[42,77] an die Seite zu stellen.

Während bei monofunktionellen Acyl(diphenyl)phosphanoxiden die Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen Wasser[41-45] über intermediär gebildetes sekundäres Phosphanoxid[43] zu phosphorylierten Alkoholen bzw. den dazu isomeren Phosphinaten führt, verhalten sich die 1.2-Bis[acyl(phenyl)phosphoryl]ethane bei Raumtemperatur gegenüber Wasser indif-

ferent. Oberhalb 60°C erfolgt hydrolytische Zersetzung unter weitgehender Zerstörung des Phosphor-Kohlenstoff-Gerüstes. So entstehen beim Erwärmen von $[PhC(O)P(O)(Ph)CH_2-]_2$ in siedendem wasserhaltigen Dioxan neben etwas $[HOP(O)PhCH_2-]_2$ vor allem $PhP(O)(OH)_2$ und Benzoesäure, im Gasraum läßt sich Ethylen nachweisen. Die Weiterreaktion der bifunktionellen Acylphosphanoxide mit Wasser verläuft deshalb nicht analog den Acyl(diaryl)phosphanoxiden, weil das primär zu erwartende sekundäre 1.2-Bis[phenylphosphoryl]ethan $[HP(O)PhCH_2-]_2$ noch instabiler ist als vergleichsweise $HP(O)PhCH_3$[72]. Wegen dieser extremen Instabilität konnten disekundäre Diphosphandioxide bislang auch nicht isoliert werden[134-136]. Auch eigene Versuche $[HP(O)PhCH_2-]_2$ durch Oxidation von 1.2-Bis(phenylphosphan)ethan[130-131] darzustellen, verliefen negativ. Hierbei ließ sich lediglich die entsprechende Diphosphinsäure $[HOP(O)PhCH_2-]_2$[130,131,137] isolieren.

2. Diskussion spektroskopischer Daten der bifunktionellen Acyl(diorganyl)phosphane und Acyl(diorganyl)phosphanoxide

Die $^{31}P-\{^1H\}$- Signale (vgl. Tab. 8) der bifunktionellen Phosphanoxide treten im Erwartungsbereich von Acyl(alkylaryl)- und Acyl(dialkyl)phosphanoxiden[42,77] auf und sind gegenüber denjenigen der bifunktionellen Acylphosphane um 30-50 ppm nach tieferem Feld verschoben. Das $^{31}P-\{^1H\}$-NMR-Spektrum von 1.2-Bis[benzoyl(phenyl)phosphan]ethan zeigt

zwei um 0.6 ppm auseinanderliegende Singuletts, welche entweder auf die beiden Chiralitätszentren am Phosphor oder zwei rotationsisomere 1.2-disubstituierte Ethane zurückgeführt werden können[138-142]. Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 1.2-Bis[acetyl(phenyl)phosphoryl]ethan führt die Acetylgruppe zu einem Dublett bei δ = 2.37 ppm (J_{HP} = 2.5 Hz), während das $CH_3C(O)$-Signal des nicht oxidierten Spezies im Multiplett der Ethylengruppe liegt. Die ^{19}F-NMR-Spektren von $[CF_3C(O)P(Ph)CH_2-]_2$ und $[CF_3C(O)P(O)(Ph)CH_2-]_2$ weisen ein Dublett (δ = 73.5 ppm; J_{FP} = 14.5 Hz) bzw. ein Singulett (δ = 75.0 ppm) auf.

In den IR-Spektren absorbiert ν(>C=O) der bifunktionellen Acylphosphane jeweils im Bereich der vergleichbaren monofunktionellen Acylphosphane $CH_3C(O)PPh_2$[57], $CF_3C(O)PPh_2$[59] und $PhC(O)PPh_2$[45]. Bei den Acylphosphanoxiden sind diese Banden zwischen 50 und 90 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben. Weitere >C=O-Absorptionen von meist schwacher bis mittlerer Intensität sind wahrscheinlich auf das Vorliegen der zu den Phosphanoxiden isomeren Carboxyphosphane zurückzuführen. Beide Spezies von ν(>C=O) beobachtet man im übrigen auch bereits in den Spektren der entsprechenden Phosphane. Eine partielle Oxidation der bifunktionellen Acylphosphane zu den Oxiden ist wegen der extremen Oxidationsempfindlichkeit nicht ganz auszuschließen. Die P=O-Schwingungen der Phosphanoxide liegen im üblichen Erwartungsbereich[42,77] zwischen 1160 und 1270 cm^{-1}, in dem auch einige "in-plane"-C-H-Deformationsschwingungen, β(C-H),

Tab. 8. $^{31}P-\{^{1}H\}$-NMR- (in $CHCl_3$) und IR-Daten [cm^{-1}] der bifunktionellen Acyl(diorganyl)phosphane $[RC(O)P(Ph)CH_2-]_2$ und -phosphanoxide $[RC(O)P(O)(Ph)CH_2-]_2$

R	δ[ppm]	ν(>C=O)	ν(P=O) + β(C-H)(a+c)
Phosphane			
CH_3	11.6	1666 sst[a]	
CF_3		1695 sst[b]	
C_6H_5	4.3 4.9	1647 sst[c]	
Phosphanoxide			
CH_3	47.9	1718 sst[b]	1170 sst[c] 1250 sst
CF_3	52.9	1785 sst[b]	
C_6H_5	43.0	1710 sst[d]	1160 sst[d] 1175 sst 1265 sst

[a]Fest/KBr, [b]Lsg./$CHCl_3$, [c]Nujol, [d]Film

erscheinen[143,144]. Bei der Trifluoracetyl-Verbindung fällt in diesen Bereich allerdings auch $\nu(CF_3)$.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Vorbemerkungen

I Arbeitsmethodik

Soweit es sich nicht um Oxidationen mit sorgfälltig getrocknetem (mehrere U-Rohre mit P_4O_{10} und Molekularsieb), molekularen Sauerstoff handelt, wurden sämtliche Umsetzungen unter N_2-Atmosphäre in getrockneten (Natrium, $LiAlH_4$, Molekularsieb) und N_2-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Reaktionsgefäße wurden zur Hydrophobierung der Oberfläche mit Chlor(trimethyl)silan behandelt.

II Darstellung der Ausgangsverbindungen

Triphenylphosphan und Dimethylphosphanoxid waren Geschenke der Firma BASF AG, Ludwigshafen bzw. HOECHST AG, Frankfurt am Main.

Natrium(diphenyl)phosphid entsteht aus PPh_3 und metallischem Natrium in flüssigem Ammoniak[145-147] bei -80°C. Hydrolyse von $NaPPh_2$ liefert Diphenylphosphan, welches mit Preßluft in Isopropanol zu Diphenylphosphanoxid oxidiert wird[148]. Die Umsetzung von $NaPPh_2$ mit Chlor(trimetyl)-silan liefert Diphenyl(trimethylsilyl)phosphan[56,60]. Die bekannten Acalphosphane $RC(O)PPh_2$ sind durch Einwirkung der entsprechenden Säurechloride auf $NaPPh_2$ ($R = CH_3$)[21,65]

bzw. $(CH_3)_3Si\text{-}PPh_2$ (R = C_6H_5, 3.5-$(NO_2)_2C_6H_3$)[24] zugänglich.

1.2-Bis[natrium(phenyl)phosphid]ethan erhält man durch Umsetzung von 1.2-Bis[phenylphosphan]ethan mit metallischem Natrium in flüssigem Ammoniak[131] bei -60°C. $[HP(Ph)CH_2\text{-}]_2$ wurde aus Diisopropyl(phenyl)phosphonit[149] durch doppelte ARBUSOV-Reaktion mit 1.2-Dibromethan und anschließender Reduktion mit $LiAlH_4$ dargestellt[131].

III Bemerkungen zu den Analysen

Zur Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff diente ein vollautomatisches Mikroelementaranalysegerät, Modell 1104, der Fa. CARLO ERBA. Zur Ermittlung des Phosphorgehaltes wurden die Verbindungen nach WURTZSCHMITT[150] mit Na_2O_2 und Ethylenglykol in der PARR-Bombe[151] aufgeschlossen, als $MgNH_4PO_4$ gefällt[152] und nach dem Glühen als $Mg_2P_2O_7$ gravimetrisch bestimmt[153]. Fluor wurde nach SCHÖNINGER[154] aufgeschlossen und nach BRUNISHOLZ und MICHOT[155] analysiert.

IV Bemerkungen zu den Messungen

Die IR-Spektren wurden mit einem BECKMAN IR 12 Gitterspektralphotometer bzw. einem Fourier-Transform-IR-Spektrometer der Fa. BRUKER, Modell IFS 114 c registriert. Die ^1H-NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanzgerät A 60 A

der Fa. VARIAN, bzw. WP 60 und WP 80 der Fa. BRUKER bei 60 bzw. 80 MHz und mit TMS als innernem Standard vermessen. Zur Aufnahme der $^{31}P-\{^1H\}$-, $^{13}C-\{^1H\}$- und ^{19}F-NMR-Spektren diente ein NMR-Spektrometer der Fa. BRUKER, Modell HFX-90 (Meßfrequenz 36.43, 22.63 bzw. 84.67 MHz; externer Standard 85 proz. Phosphorsäure, interner Standard TMS, bzw. $CFCl_3$). Die Raman-Spektren wurden mit einem CODERG Spektralphotometer, Modell PH 1, unter Verwendung eines COHERENT Krypton-Lasers (Erregerlinie 647.1 nm; Energie 300 mW) aufgenommen. Zur Aufnahme der UV-Spektren (in $CHCl_3$) diente ein BECKMAN ACTA M VII Spektralphotometer. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit einem MS 9 AEI SCIENTFIC APARATUS und einem VARIAN MAT 711 A. Für die ESR-Untersuchungen diente ein VARIAN E 12-Spektrometer. Gaschromatographische Messungen erfolgten an einem CARLO ERBA FRAKTOVAP 2400 T, Detektor: WLD. Die Molmassen wurden mit einem Dampfdruckosmometer der Fa. KNAUER bestimmt.

A) VORSCHRIFTEN ZUR DARSTELLUNG DER NEU BESCHRIEBENEN VERBINDUNGEN

I. 2.2-Dimetylpropionyl(diphenyl)phosphan, $C(CH_3)_3C(O)PPh_2$

Eine Lösung von 25.8 g (100 mmol) $(CH_3)_3SiPPh_2$ in 250 ml Diethylether wird bei 0^oC mit der äquimolaren Menge $C(CH_3)C(O)Cl$ (7.9 g) versetzt und 1 h gerührt. Anschließend werden bei 0^oC der Ether und $(CH_3)SiCl$ vorsichtig i. Vak.

abgezogen, bis Pivaloyl(diphenyl)phosphan quantitativ zurückbleibt. Hellgelbes Öl. Zers.-P. 80°C.-Raman (Lsg./$CHCl_3$): 1666 s (>C=O).- UV: λ_{max} = 234, 263 nm.

$C_{17}H_{19}OP$ (270.3) Ber. C 75.74 H 7.09 P 11.46

Gef. C 75.18 H 7.23 P 11.79

II. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Acyl(diorganyl)phosphanoxide $RC(O)P(O)R'_2$

a) Durch Oxidation (R = CH_3, $C(CH_3)_3$, 3.5-$(NO_2)_2C_6H_3$; R' = C_6H_5): Man löst 16 mmol Acylphosphan in 100 ml Diethylether und leitet unter Rühren bei 20°C 15 min getrockneten Sauerstoff ein. Die Gaszufuhr muß so eguliert werden, daß der Sauerstoff vollständig absorbiert wird. Die Lösung wird filtriert (D3). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Hochvak. bleiben die entsprechenden Acylphosphanoxide als Öle zurück.

b) Aus $(RCO)_2O$ und $HP(O)R'_2$ (R = R' = CH_3; R = CH_3, C_6H_5; R' = C_6H_5): 16 mmol sekundäres Phosphanoxid werden ohne Lösungsmittel unter starkem Rühren mit einer äquimolaren Menge Carbonsäureanhydrid, $(RCO)_2O$, umgesetzt. Die unterschiedliche Reaktivität der entstehenden Acyl(diorganyl)-phosphanoxide erfordert die genaue Einhaltung spezifischer Aufarbeitungsvorschriften.

c) Darstellung von Benzoyl(diphenyl)phosphanoxid durch ARBUSOV-Reaktion

Äquimolare Mengen (16 mmol) Ph_2P-OCH_3 und $PhC(O)Cl$ werden bei -196°C vereinigt. Bis zum Einsetzen der exothermen Reaktion muß das Gemisch i. Vak. unter Rühren vorsichtig erwärmt werden. Während der Reaktion wird gekühlt. Unter Abspaltung von CH_3Cl färbt sich das Gemisch tiefrot. Nach Beendigung der Gasentwicklung bleibt Benzoyl(diphenyl)phosphanoxid als orangegelbes Öl in quantitativer Ausbeute zurück.

1) Acetyl(dimethyl)phosphanoxid, $CH_3C(O)P(O)(CH_3)_2$

Einwaage: 1.1 g $(CH_3)_2P(O)H$
1.1 g $(CH_3CO)_2O$

Methode b): Reaktionstemperatur 20°C. Nach 1 h wird CH_3CO_2H bei 35°C i. Hochvak. abgezogen und der Rückstand destilliert. Ausb. 1.1 g (57%). Farbloses Öl, Sdp 67-69°C/10^{-2} Torr (Lit.[19] 103-104°C/12 Torr).

$C_4H_9O_2P$ (120.1) Ber. C 40.02 H 7.56 P 25.80
Gef. C 40.16 H 7.92 P 25.55

2) Acetyl(diphenyl)phosphanoxid, $CH_3C(O)P(O)Ph_2$

Methode a): Einwaage: 3.6 g $CH_3C(O)PPh_2$
Ausbeute: 3.7 g = 95%

Methode b): Zu 3.2 g (16 mmol) $Ph_2P(O)H$ wird unter Kühlung (-10°C) die äquimolare Menge Acetanhydrid (1.1 g) getropft. Danach erwärmt man das Gemisch 15 min auf 40°C und zieht anschließend die entstandene Säure i. Hochvak. ab. Ausb. quantitativ (3.9 g).

Farbloses Öl, Zers.-P. 165°C.- UV: λ_{max} = 244, 272 nm.

$C_{14}H_{13}O_2P$ (244.2)

Ber.	C 68.85	H 5.37	P 12.68
a) Gef.	C 68.07	H 5.39	P 12.55
b) Gef.	C 67.60	H 5.40	P 12.91

3) 2.2-Dimethylpropionyl(diphenyl)phosphanoxid, $C(CH_3)_3C(O)P(O)Ph_2$

Methode a): Einwaage: 4.3 g

Pivaloyl(diphenyl)phosphanoxid ist thermisch so labil, daß es nicht unzersetzt isoliert, wohl aber spektroskopisch nachgewiesen (vgl. Tab. 2) oder der entsprechende phosphorylierte Alkohol [vgl. Abschn. III. 1) b)] durch gezielte Zugabe von Wasser während der Oxidation abgefangen werden kann.

4) Benzoyl(diphenyl)phosphanoxid, $PhC(O)P(O)Ph_2$

Methode b): Einwaage: 3.2 g $Ph_2P(O)H$

3.6 g $(PhCO)_2O$

Äquimolare Mengen (16 mmol) $Ph_2P(O)H$ und $(PhCO)_2O$ werden i.

Hochvak. 2 h auf 85°C erwärmt, wobei die entstehende Benzoesäure an einen Kühlfinger sublimiert und Benzoyl(diphenyl)-phosphanoxid als orangegelbe Flüssigkeit zurückbleibt, welches von bereits entstandenem $PhC[Ph_2P(O)][OP(O)Ph_2]C(O)Ph$ und $PhC[Ph_2P(O)][OP(O)Ph_2]H$ filtriert (D3) wird und noch etwas Benzoesäureanhydrid enthält.

Ausbeute: 4.0 g = 81%

Methode c): Einwaage: 3.5 g $Ph_2P\text{-}OCH_3$

2.3 g $PhC(O)Cl$

Ausbeute: 4.9 g = 100%

Orangegelbes Öl, Zers.-P. 145°C.

$C_{19}H_{15}O_2P$ (306.3) Ber. C 74.51 H 4.94 P 10.11

b) Gef. C 74.81 H 5.00 P 9.89

c) Gef. C 74.54 H 4.80 P 10.32

Molmasse 317 (osmometr. in CH_2Cl_2)

5) 3.5-Dinitrobenzoyl(diphenyl)phosphanoxid, $3.5\text{-}(NO_2)_2C_6H_3C(O)P(O)Ph_2$

Einwaage: 6.1 g $3.5\text{-}(NO_2)_2C(O)PPh_2$

Ausbeute: 6.0 g = 94%

Ockergelbes Öl, Zers.-P. 165°C.

$C_{19}H_{13}N_2O_6P$ (396.3)

Ber. C 57.59 H 3.31 N 7.07 P 7.82

Gef. C 58.02 H 3.30 N 7.33 P 8.04

III. Darstellung der Alkohole $RC[R'_2P(O)]_2OH$ und Phosphinate $RC[R'_2P(O)][OP(O)R'_2]H$

1) Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Alkohole $RC[Ph_2P(O)]_2OH$ (R = CH_3, $C(CH_3)_3$, C_6H_5, 3.5-$(NO_2)_2C_6H_3$) und Phosphinate $RC[Ph_2P(O)][OP(O)Ph_2]H$ (R = C_6H_5, 3.5-$(NO_2)_2C_6H_3$)

Eine Lösung von 16 mmol der Acylphosphanoxide in 100 ml Diethylether versetzt man bei 20°C unter Rühren mit 144 mg (8 mmol) H_2O in 150 ml Diethylether. Nach 3-7 min fallen die Alkohole mit R = CH_3 und $C(CH_3)_3$ kristallin an, während diejenigen mit R = C_6H_5 und 3.5-$(NO_2)_2C_6H_3$ bei dieser Temperatur so instabil sind, daß sie sich sofort in die isomeren Phosphinate umlagern.

a) 1.1-Bis(diphenylphosphoryl)ethanol, $CH_3C[Ph_2P(O)]_2OH$

Einwaage: 3.9 g $CH_3C(O)P(O)Ph_2$

Ausbeute: 3.0 g = 85%

Farblose Kristalle, Schmp. 159°C (aus Ethanol).-UV: λ_{max} = 229, 258, 272 nm.

$C_{26}H_{24}O_3P_2$ (446.4)

Ber.	C 69.95	H 5.42	O 10.75	P 13.88
Gef.	C 69.84	H 5.36	O 11.89	P 13.53

b) 1.1-Bis(diphenylphosphoryl)-2.2-bis(dimethyl)propanol, $C(CH_3)_3C[Ph_2P(O)]_2OH$

Einwaage: 4.6 g $C(CH_3)_3C(O)P(O)Ph_2$

Ausbeute: 2.8 g = 72%

Farblose Kristalle, Schmp. 168-169°C (aus Ethanol).-

MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 431 (11%, M-$C(CH_3)_3$), 402 (5%, M-$C(CH_3)_3COH$), 202 (100%, Ph_2POH).

$C_{29}H_{30}O_3P_2$ (488.5)

Ber. C 71.30 H 6.19 P 12.68

Gef. C 71.35 H 6.11 P 12.44

Molmasse 482 (osmometr. in CH_2Cl_2)

c) (1-Diphenylphosphoryl-1-H-1-phenylmethyl)diphenylphosphinat, $PhC[Ph_2P(O)][OP(O)Ph_2]H$

Einwaage: 4.9 g $PhC(O)P(O)Ph_2$

Ausbeute: 3.5 g = 86%

Farblose Kristalle, Schmp. 190°C (aus CCl_4) (Lit.[25] 190-191°C). UV: λ_{max} = 234, 270 nm.

$C_{31}H_{26}O_3P_2$ (508.5)

Ber. C 73.12 H 5.15 P 12.16

Gef. C 72.99 H 6.17 P 12.47

d) [1-Diphenylphosphoryl-1-H-(3',5'-dinitrophenyl)methyl]-diphenylphosphinat, $3,5-(NO_2)_2C_6H_3C[Ph_2P(O)][OP(O)Ph_2]H$

Einwaage: 6.3 g $3,5-(NO_2)_2C_6H_3C(O)P(O)Ph_2$

Ausbeute: 4.0 g = 84%

Hellgelbe Kristalle, Schmp. 248°C (aus CCl_4) (Lit.[24] 249-251°C).-UV: λ_{max} = 238, 325 nm.

$C_{31}H_{24}N_2O_7P_2$ (598.6)

Ber. C 62.21 H 4.04 N 9.87 P 10.35

Gef. C 62.02 H 4.25 N 9.50 P 10.10

2) Darstellung von 1.1-Bis(dimethylphosphoryl)ethanol, $CH_3C[(CH_3)_2P(O)]_2OH$

Man erhitzt 1.9 g (16mmol) $CH_3C(O)P(O)(CH_3)_2$ ohne Lösungsmittel unter Rühren auf 150°C, wobei Thermolyse zu Keten und Dimethylphosphanoxid eintritt. Dabei reagiert letzteres in der Schmelze noch vorhandenem Acylphosphanoxid zum farblosen Alkohol, der nach dem Erkalten auskristallisiert. Ausb. 1.3 g (81%).- Schmp. 144°C (aus CCl_4).

$C_6H_{16}O_3P_2$ (198.1)

Ber. C 36.36 H 8.14 P 31.26

Gef. C 36.31 H 8.13 P 31.40

3) Darstellung von 1-Dimethylphosphoryl-1-H-methyl-dimethylphosphinat, $CH_3C[(CH_3)_2P(O)][OP(O)(CH_3)_2]H$

Man erhitzt 1.0 g (5 mmol) $CH_3C(CH_3)_2P(O)_2OH$ 1 h auf 180°C. Aus der auf 20°C gekühlten Schmelze fallen innerhalb 4-6 h farblose Kristalle an, welche mit Ethylacetat mehrmals digeriert, abfiltriert (D3) und i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 0.7 g (70%).- Schmp. 65-66°C.

$C_6H_{16}O_3P_2$ (198.1)

Ber. C 36.36 H 8.14 P 31.26

Gef. C 36.79 H 8.41 P 30.98

4) Darstellung von 1-Diphenylphosphoryl-1-H-methyl-diphenylphosphinat, $CH_3C[Ph_2P(O)][OP(O)Ph_2]H$

Man erhitzt 2.0 g (4.5 mmol) $CH_3C Ph_2P(O)_2OH$ 1 h ohne Lösungsmittel auf 180°C und destilliert anschließend i.

Hochvak. bei 350°C im Metallbad. Ausb. 1.3 g (65%).- Sdp. 290-300°C/10^{-2} Torr.- UV: λ_{max} = 240, 262 nm.

$C_{26}H_{24}O_3P_2$ (446.4)

Ber. C 69.95 H 5.42 O 10.75 P 13.88

Gef. C 69.91 H 5.53 O 11.98 P 13.49

IV. Dimerisierung von $CH_3C(O)P(O)Ph_2$ und $PhC(O)P(O)Ph_2$

1) Butan(2)on-3-diphenylphosphoryl-3-diphenylphosphinat, $CH_3C[Ph_2P(O)][OP(O)Ph_2]C(O)CH_3$

1.7 g (6.9 mmol) $CH_3C(O)P(O)Ph_2$ werden 96 h in 100 ml Diethylether bei 20°C gerührt. Die ausgefallenen farblosen Kristalle werden abfiltriert (D3) und aus Ethylacetat umkristallisiert. Ausb. 1.5 g (89%).- Schmp. 139°C.- IR (fest/KBr): 1802 sst (>C=O); 1208 m-st, 1199 sst, 1170 st, 1164 st (P=O); 1043 cm^{-1} st ν_{as}(POC).- $^{31}P-\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 39.6 (d, $^3J_{PP}$ = 6.0 Hz; POCP); 26.5 (d, $^3J_{PP}$ = 6.0 Hz; PCOP).- ^1H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.37 (m, CH_3CO); 1.08 (m, CH_3C).- MS (70 eV): m/e = 271 (4%, M-Ph_2PO_2); 244 (28%, $CH_3CO_2PPh_2$); 217 (17%, Ph_2PO_2); 201 (100%, Ph_2PO).

$C_{28}H_{26}O_4P_2$ (488.4)

Ber. C 68.85 H 5.37 P 12.68

Gef. C 68.67 H 5.33 P 12.58

Molmasse 493 (osmometr. in CH_2Cl_2)

2) (1-Diphenylphosphoryl-1-benzoyl-1-phenylmethyl)diphenylphosphinat, $PhC[Ph_2P(O)][OP(O)Ph_2]C(O)Ph$

Die ohne Lösungsmittel durchgeführte Dimerisierung von 4.9 g (16 mmol) Benzoyl(diphenyl)phosphanoxid beginnt bereits nach 30-40 min und ist nach 6 h beendet. Ausb. 4.5 g (92%).- Schmp. 210°C (aus Ethylacetat) (Lit.[25] 208-210°C).- IR (fest/KBr): 1782 sst (>C=O); 1245 cm^{-1} sst (P=O); $^{31}P-\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 32.4 (d, $^3J_{pp}$ = 6.5 Hz; POCP); 30.4 (d, $^3J_{pp}$ = 6.5 Hz, PCOP).- MS (70 eV): m/e = 612 (14%, M^+).

$C_{38}H_{30}O_4P_2$ (612.6)

Ber.	C 74.51	H 4.94	P 10.11
Gef.	C 74.48	H 4.92	P 9.85

V. Allgemeine Vorschrift zur Thermolyse von $CH_3C(O)P(O)R'_2$ ($R' = CH_3$, C_6H_5)

Man erhitzt 16 mmol Acetyl(diorganyl)phosphanoxid unter Rühren und treibt die gasförmigen Thermolyseprodukte mit einem schwachen N_2-Strom durch einen Kühler (-10°C) in eine etherische Lösung von Anilin, wobei Acetanilid ausfällt. Aus den Thermolyserückständen werden die Folgeprodukte der sekundären Phosphanoxide $R'_2P(O)H$ isoliert.

1) Thermolyse von Acetyl(dimethyl)phosphanoxid

Einwaage 1.9 g. Bei der Thermolyse reagiert intermediär entstehendes $(CH_3)_2P(O)H$ mit noch vorhandenem Acetyl(di-

methyl)phosphanoxid bei 150°C zu CH_3 zu $CH_3C(CH_3)_2P(O)_2OH$ vgl. Abschn. III. 3) .

a) Acetanilid, $PhNHC(O)CH_3$: Ausb. 240 mg (11%).- Schmp. 113°C (aus Benzol) (Lit.[61] 112°C).

2) Thermolyse von Acetyl(diphenyl)phosphanoxid

Einwaage: 3.9 g. Bei der erforderlichen Reaktionstemperatur von 180°C disproportioniert entstehendes $Ph_2P(O)H$ in Ph_2PH und Ph_2PO_2H, welche destillativ voneinander getrennt und jeweils durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert werden.

a) Acetanilid, $PhNHC(O)CH_3$: Ausb. 150 mg (7%).- Schmp. 113°C (aus Benzol) (Lit.[61] 112°C).

b) Diphenylphosphan, Ph_2PH: Ausb. 0.4 g (28%) Sdp. 85°C/10^{-2} Torr (Lit.[156] 110°C/0.3 Torr).

c) Diphenylphosphinsäure, Ph_2PO_2H: Ausb. 0.6 g (35%).- Schmp. 190°C (aus Aceton) (Lit.[157] 190°C).

VI. Umsetzung von $PhC(O)P(O)Ph_2$ mit Benzoesäure

4.9 g (16 mmol) $PhC(O)P(O)Ph_2$ werden mit 1.0 g (8 mmol) wasserfreier Benzoesäure 2 h auf 85°C erhitzt und anschliessend nicht umgesetztes $PhCO_2H$ i. Hochvak. absublimiert. Es lassen sich 0.5 g (28%) $(PhCO)_2O$ (etherlöslich), 3.1 g (63%) $PhC[Ph_2P(O)][OP(O)Ph_2]C(O)Ph$ (ethylacetatlöslich) und 1.1 g (27%) $PhC[Ph_2P(O)][OP(O)Ph_2]H$ (aus dem Rückstand) isolieren und durch Vergleich mit authentischem Material

identifizieren.

B) MECHANISTISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUM VERHALTEN VON ACYL-(DIARYL)PHOSPHANEN GEGENÜBER SAUERSTOFF

I Aromatische Acyl(diphenyl)phosphane

1. Oxidation von Benzoyl(diphenyl)phosphan

1.1. In Lösung: 4.6 g (16 mmol) $PhC(O)PPh_2$ werden in 100 ml Benzol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. In die Lösung leitet man bis zum Entfärben (4-6 h) getrockneten Sauerstoff. Ausgefallenes Diphenylphosphinsäureanhydrid wird abfiltriert (O3) und Benzoesäureanhydrid aus dem eingeengten Filtrat isoliert. In einem weiteren Versuch fügt man im Verlauf der Oxidation 1 ml H_2O hinzu und isoliert in gleicher Weise Diphenylphosphin- und Benzoesäure.

a) Diphenylphosphinsäureanhydrid, $(Ph_2PO)_2O$: Ausb. 3.1 g (93%).- Schmp. 145°C (aus $CHCl_3$) (Lit.[158] 143°C).

b) Benzoesäureanhydrid, $(PhCO)_2O$: Ausb. 1.6 g (93%).- Schmp. 44°C (aus Diethylether) (Lit.[159] 43°C).

c) Diphenylphosphinsäure, Ph_2PO_2H: Ausb. 3.2 g (91%).- Schmp. 190°C (aus CCl_4) (Lit.[157] 190°C).

d) Benzoesäure, $PhCO_2H$: Ausb. 1.6 g (87%).- Schmp. 121°C (aus Aceton) (Lit.[160] 122-123°C).

1.2. Ohne Lösungsmittel: 1.0 g (3.5 mmol) $PhC(O)PPh_2$ wird im Einschlußrohr (100 ml Inhalt) mit Sauerstoff (2-3 bar/

25°C) 24 h auf 100°C erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich 330 mg (45%) Diphenylphosphinsäureanhydrid, 170 mg (43%) Benzoesäureanhydrid und 470 mg (47%) unumgesetztes Benzoyl(diphenyl)phosphan isolieren und durch Vergleich mit authentischem Material identifizieren.

2. Darstellung von Benzoyl(diphenyl)phosphinat, $PhC(O)OP(O)Ph_2$

Jeweils 21 mmol Chlor(diphenyl)phosphanoxid (5.0 g) und Natriumbenzoat (3.0 g) werden bei Raumtemperatur 3 h in 500 ml Benzol gerührt. Anschließend wird ausgefallenes NaCl abfiltriert (D3) und das Lösungsmittel des Filtrats i. Hochvak. entfernt. Das zurückbleibende gemischte Anhydrid $PhC(O)OP(O)Ph_2$, welches sich allmählich in die homogenen Anhydride $(Ph_2PO)_2O$ und $(PhCO)_2O$ umlagert, wird mit Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 5.2 g (77%).- Schmp. 126°C (Lit.[107] 123-124°C).- IR (fest/Kbr): 1745 cm^{-1} sst (>C=O) (Lit.[107] 1740 cm^{-1}).

In einem weiteren Versuch wird die benzolische Lösung unter Rückfluß zum Sieden erhitzt; dabei fallen sofort die homogenen Anhydride an, welche durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert wurden.

II Aliphatische Acyl(diphenyl)phosphane

1. "Langsame Oxidation"

1.1. Hydrolyse von $CH_3C(O)P(O)Ph_2$ mit $H_2{}^{18}O$ und D_2O

3.9 g (16 mmol) $CH_3C(O)P(O)Ph_2$, welches man durch langsames Einleiten von Sauerstoff (so daß dieser gerade absorbiert wird) in eine etherische Lösung von $CH_3C(O)PPh_2$ erhält[41-43], versetzt man unter starkem Rühren mit einer Lösung aus 160 mg (8 mmol) $H_2{}^{18}O$ bzw. D_2O in 150 ml Diethylether. Während intermediär gebildetes $XP(O)Ph_2$ (für X = H) IR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann, lassen sich die Carbonsäuren CH_3CO_2X (X = H, D) destillativ aus dem Reaktionsgemisch isolieren. Die isotopenmarkierte Säure $CH_3CO{}^{18}OH$ wurde massenspektroskopisch identifiziert.- MS (70 eV): m/e = 62 (72%, M^+).

1.2. Darstellung der Alkohole $CH_3C[Ph_2P(O)]_2OX$ und Phosphinate $CH_3C[Ph_2P(O)][OP(O)Ph_2]X$ (X = H, D)

Hydrolytisch gebildetes $XP(O)Ph_2$ (X = H, D) reagiert mit noch nicht umgesetztem $CH_3C(O)P(O)Ph_2$ zu den phosphorylierten Alkoholen $CH_3C[Ph_2P(O)]_2OX$. Die aus der Umsetzung von $CH_3C(O)P(O)Ph_2$ mit $H_2{}^{18}O$ ausgefallene Verbindung erweist sich identisch mit dem bereits früher aus $CH_3C(O)P(O)Ph_2$ und H_2O erhaltenen phosphorylierten Ethanol $CH_3C[Ph_2P(O)]_2OH$, welcher sich in das isomere Phosphinat

$CH_3C[Ph_2P(O)][OP(O)Ph_2]H$ umlagern läßt.

a) 1.1-Bis(diphenylphosphoryl)ethanol, $CH_3C[Ph_2P(O)]_2OH$: Ausb. 3.1 g (78%). Schmp. 159°C (aus Ethanol).

b) 1.1-Bis(diphenylphosphoryl)ethan-(O)-ol, $CH_3C[Ph_2P(O)]_2OD$: Ausb. 3.1 g (78%).- Schmp. 158-159°C (aus CCl_4).- IR (fest/KBr): 2360 cm^{-1} m-st (OD).- MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 449 (8%, M+D), 448 (14%, M+H), 447 (32%, M^+).

$C_{26}H_{23}D_1O_3P_2$ (447.4)

Ber. C 69.80 H+D 5.63 P 13.85

Gef. C 69.66 H+D 5.66 P 14.12

c) [1-Diphenylphosphoryl-[1-D]-methyl]diphenylphosphinat $CH_3C[Ph_2P(O)][OP(O)Ph_2]D$

2.0 g (4.5 mmol) $CH_3C[Ph_2P(O)]_2OD$ wurden entsprechend Vorschrift III. 4) umgelagert. Ausb. 1.2 g (60%). Sdp. 290-300°C/10^{-2} Torr.- IR ($CHCl_3$): 2285 cm^{-1}s (CD).- MS (70 eV): m/e = 447 (18%, M^+).

$C_{26}H_{23}D_1O_3P_2$ (447.4)

Ber. C 69.80 H+D 5.63 P 13.85

Gef. C 69.49 H+D 5.69 P 13.53

1.3. Direkte Umsetzung von $CH_3C(O)P(O)Ph_2$ mit $Ph_2P(O)H$ zu $CH_3C[Ph_2P(O)]_2OH$

1.9 g (8 mmol) $CH_3C(O)P(O)Ph_2$ werden 15 min mit 1.6 g (8 mmol) $Ph_2P(O)H$ in 250 ml Diethylether gerührt. Der ausgefallene Alkohol $CH_3C[Ph_2P(O)]_2OH$ wird isoliert und durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert. Ausb. 3.3 g (93%).- Schmp. 159°C (aus Ethanol).

2. "Schnelle Oxidation"

Allgemeine Vorschrift für die oxidative P-C-Bindungs-spaltung

In ein Reaktionsgefäß (2000ml), das mit einer Silikonmembran und einem Druckausgleichsventil versehen ist, gibt man 3.6 g (16 mmol) $CH_3C(O)PPh_2$. Nach Entfernen des Schutzgases (N_2) i. Hochvak. füllt man das Gefäß unter starkem Rühren (Magnetrührer) mit rigoros getrocknetem Sauerstoff, wobei sich die Reaktionsmischung auf 80°C erwärmt. Der Sauerstoffdruck darf 1 bar nicht übersteigen, da sonst eine unkontrollierte Verbrennung eintritt. Sobald die Temperatur absinkt, wird der Sauerstoff durch Stickstoff ersetzt und das entstandene CO_2 mit Natronasbest (MERCK, Ø = 0.75-1.5 mm) gravimetrisch bestimmt. Ausb. 620 mg (88%).

Reaktionen der Radikale $\cdot PPh_2$ und $\cdot CH_3$

2.1. Headspace-GC-Nachweis von CO_2 und C_2H_6

Während der Reaktion werden mit einer gasdichten Spritze (500 µl) laufend Proben aus dem Gasraum entnommen. CO_2 und C_2H_6 werden durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert. Säule: 3 m Edelstahl (1/8") mit PORAPAK Q (80/100 mesh), Trägergas He (18 ml/min), Temperaturen:

Säule 60°C, Einspritzblock 100°C, Detektor 110°C. Die Retentionszeiten betrugen für CO_2 2.00 min und für C_2H_6 6.57 min.

3.3. Isolierung und Identifizierung der flüssigen und festen Oxidationsprodukte

a) Tetraphenyldiphosphan, $[Ph_2P-]_2$: Das intermediär auftretende Tetraphenyldiphosphan wurde durch zeitabhängige $^{31}P-\{^1H\}$-NMR-Untersuchungen identifiziert: $^{31}P-\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$ bzw. C_6H_{12}): δ = -14.9 bzw. -15.3 (s) (Lit.[161] -15.2).

b) Tetraphenyldiphosphanoxid, $[Ph_2P(O)-]_2$: Das Oxidationsgemisch wird in Benzol aufgenommen, wobei $[Ph_2P(O)-]_2$ ungelöst zurückbleibt. Ausb. 40 mg (1.2%).- Schmp. 166°C (aus Toluol) (Lit.[88] 167°C).- $^{31}P-\{^1H\}$-NMR($CHCl_3$ bzw. C_6H_{12}): δ = 23.6 bzw. 25.9 (s) (Lit.[162] 25.9).

c) Methyl(diphenyl)phosphan, CH_3PPh_2: Sauerstoffempfindliches CH_3PPh_2 läßt sich nur dann destillativ aus dem Oxidationsgemisch isolieren, wenn man die Sauerstoffeinwirkung vorzeitig beendet. Ausb. 510-740 mg (15-23%).- Sdp. 78-80°C/10^{-2} Torr (Lit.[163] 80-83°C/$5\cdot10^{-2}$ Torr).- $^{31}P-\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$ bzw. C_6H_{12}): δ = -27.1 bzw. -27.8 (s) (Lit.[164] -28.1).- ^1H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.58 (d, $^2J_{PH}$ = 5.0 Hz) (Lit.[165] 1.31/3.2).

d) Methyl(diphenyl)phosphanoxid, $CH_3P(O)Ph_2$: Nach dem Abtrennen von Tetraphenyldiphosphandioxid wird aus der benzolischen Lösung $CH_3P(O)Ph_2$ mit n-Hexan ausgefällt. Ausb.

3.1 g (89%).- Schmp. 111°C (aus Benzol).- (Lit.[166] 111.5-112°C).- $^{31}P-\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$ bzw. C_6H_{12}): δ = 29.8 bzw. 30.5 (s) (Lit.[167] 28.7).- ^1H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.02 (d, $^2J_{HP}$ = 13.0 Hz) (Lit.[168] 1.96/13.3).

2.3. Headspace-GC-Nachweis von CO_2 und CH_4

Man tropft während der Oxidation 16 mmol H_2O (290 mg) oder CH_3OH (510 mg) bzw. $(CH_3)_2CHOH$ (960 mg) in das Reaktionsgemisch und untersucht laufend die Gasphase über der Lösung. CO_2 und CH_4 werden durch Vergleich mit authentischen Gasproben identifiziert. Es wird die gleiche GC-Säule unter denselben Bedingungen wie bei 2.1. verwendet. Retentionszeiten: CO_2 2.00 min, CH_4 0.67 min.

2.4. Diphenylphosphinsäure

Aus dem Oxidationsgemisch von 2.3. läßt sich Diphenylphosphinsäure isolieren. Ausb. 87 - 96%. Schmp. 190°C (aus $CHCl_3$) (Lit.[158] 198°C).

C) BIFUNKTIONELLE ACYL(DIORGANYL)PHOSPHANE UND -PHOSPHANOXIDE

1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der bifunktionellen Acylphosphane $RC(O)P(Ph)-(CH_2)_2-(Ph)PC(O)R$ (R = CH_3, CF_3, C_6H_5)

Zu einer Lösung von 16 mmol $[NaPPhCH_2-]_2$ in 100 ml Diethylether (R = CF_3: Dimethylether) tropft (R = CF_3: kondensiert) man 32 mmol des entsprechenden Säurechlorids. Man rührt 1 h und filtriert (D3) das entstandene NaCl ab. Im Fall von R = CF_3 zieht man dann 80-90 ml des Lösungsmittels ab und filtriert erneut (Kühlmantelfritte, D3). Nach vorsichtigem Abziehen des restlichen Dimethylethers bleibt $[CF_3C(O)P(Ph)CH_2-]_2$ als Öl zurück. Für R = CH_3 und C_6H_5 werden die Verbindungen durch Zugabe von 10 ml n-Hexan ausgefällt und aus wenig $CHCl_3$ umkristallisiert.

a) 1.2-Bis[(acetylphenyl)phosphan]ethan, $[CH_3C(O)P(Ph)CH_2-]_2$

Einwaage: 4.6 g $[NaP(Ph)CH_2-]_2$

2.5 g $CH_3C(O)Cl$

Ausbeute: 4.9 g = 92%

Reaktionstemp. -10°C. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 81°C (aus $CHCl_3$).

$C_{18}H_{20}O_2P_2$ (330.3)

Ber. C 65.45 H 6.10 P 18.75

Gef. C 64.79 H 5.92 P 18.43

Molmasse 330 (massenspektrometr.)

b) 1.2-Bis[(phenyltrifluoracetyl)phosphan]ethan, $[CF_3C(O)P(Ph)CH_2-]_2$

Einwaage: 4.6 g $[NaP(Ph)CH_2-]_2$

4.2 g $CF_3C(O)Cl$

Ausbeute: 4.0 g = 57%

Reaktionstemp. -80°C. Gelbes Öl, Zers.-P. - 30°C.

$C_{18}H_{14}F_6O_2P_2$ (438.2)

Ber. C 49.33 H 3.22 F 26.01 P 14.14

Gef. C 48.18 H 3.08 F 27.14 P 13.68

Molmasse 438 (massenspektrometr.)

c) 1.2-Bis[(benzoylphenyl)phosphan]ethan, $[PhC(O)P(Ph)CH_2-]_2$

Einwaage: 4.6 g $[NaP(Ph)CH_2-]_2$

4.5 g PhC(O)Cl

Ausbeute: 6.8 g = 94%

Reaktionstemp. 20°C. Gelbe Kristalle, Schmp. 137°C (aus $CHCl_3$).

$C_{28}H_{24}O_2P_2$ (454.4)

Ber. C 74.00 H 5.32 P 13.63

Gef. C 73.73 H 5.17 P 13.34

Molmasse 454 (massenspektrometr.)

2. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der bifunktionellen Acylphosphanoxide $[RC(O)P(O)(Ph)CH_2-]_2$ (R = CH_3, CF_3, C_6H_5)

8 mmol der bifunktionellen Acylphosphane werden in 100 ml des betreffenden Solvens gelöst. Unter Rühren leitet man bei Raumtemperatur (R = CF_3: -60°C) 3-7 min Sauerstoff ein. Die Lösungen werden filtriert (D3) und das Solvens i. Hochvak. (R = CF_3: bei Normaldruck) entfernt.

a) 1,2-Bis[(acetylphenyl)phosphoryl]ethan, $[CH_3C(O)P(O)(Ph)CH_2-]_2$

Einwaage: 2.6 g $[CH_3C(O)P(Ph)CH_2-]_2$

Ausbeute: 1.9 g = 65%

Gelbes Öl, Zers.-P. 95°C.

$C_{18}H_{20}O_4P_2$ (362.3)

Ber. C 59.67 H 5.56 P 17.10

Gef. C 60.03 H 5.60 P 17.47

Molmasse 365 (osmometr. in CH_2Cl_2)

b) 1,2-Bis[(phenyltrifluoracetyl)phosphoryl]ethan, $[CF_3C(O)P(O)(Ph)CH_2-]_2$

Einwaage: 3.5 g $[CF_3C(O)P(Ph)CH_2-]_2$

Ausbeute: 2.6 g = 68%

Orangegelbes Öl, Zers.-P. 45°C.

$C_{18}H_{14}F_6O_4P_2$ (470.2)

Ber. C 45.98 H 3.00 F 24.24 P 13.17

Gef. C 45.53 H 2.89 F 24.46 P 13.46

Molmasse 470 (massenspektrometr.)

c) 1,2-Bis[(benzoylphenyl)phosphoryl]ethan, $[PhC(O)P(O)(Ph)CH_2-]_2$

Einwaage: 3.6 g $[PhC(O)P(Ph)CH_2-]_2$

Ausbeute: 2.8 g = 72%

Orangerotes Öl, Zers.-P. 110°C.

$C_{28}H_{24}O_4P_2$ (484.4)

Ber. C 69.42 H 4.99 P 12.79

Gef. C 69.01 H 5.04 P 12.58

Molmasse 484 (massenspektr.)

3. Hydrolyse von $PhC(O)P(O)(Ph)-(CH_2)_2-(Ph)P(O)C(O)Ph$

Eine Lösung von 1 ml Wasser und 100 ml Dioxan wird mit 2.8 g (5.8 mmol) $[PhC(O)P(O)(Ph)CH_2-]_2$ 20 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Im Gasraum wird Ethylen mit Hilfe von GC-Headspace-Untersuchungen durch Vergleich mit einer authentischen Gasprobe nachgewiesen: 3 m Edelstahlsäule (1/8") mit Porapak Q (80/100 mesh), Trägergas He (15 ml/min), Temperaturen: Säule 100°C, Einspritzblock 110°C, Detektor 195°C; die Retentionszeit für C_2H_4 betrug 2.54 min, die Halbwertsbreite 0.30 min. Die Lösung wird eingeengt, mit 50 ml n-Hexan gerührt und abfiltriert (D3). Aus dem Rückstand lassen sich Benzoesäure (etherlöslich), Phenylphosphonsäure (ethylacetatlöslich) und die Diphosphinsäure $[HOP(O)(Ph)CH_2-]_2$ isolieren.

a) Benzoesäure, $PhCO_2H$: Ausb. 1.2 g (83%).- Schmp. 121°C (aus Aceton) (Lit.[160] 122-123°C).

b) Phenylphosphonsäure, $PhP(O)(OH)_2$: Ausb. 0.8 g (44%).- Schmp. 160°C (aus Ethylacetat) (Lit.[169] 161-163°C.- $^{31}P-\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 17.4 (s) (Lit.[170] 17.5).

c) 1.2-Bis(phenylphosphinsäure)ethan, $HOP(O)(Ph)-(CH_2)_2-(Ph)P(O)OH$: Ausb. 0.3 g (17%).- Schmp. 274°C (aus Ethanol) (Lit.[130] 276-278°C.- $^{31}P-\{^1H\}$- NMR ($CHCl_3$): δ = 31.6 ppm (s) (Lit.[130] 33.0).

Z U S A M M E N F A S S U N G

Während sich Acyl(dialkyl)phosphane mit molekularem Sauerstoff glatt zu den entsprechenden Phosphanoxiden umsetzen, führte die Oxidation von Acyl(diaryl)phosphanen zu unerwarteten Reaktionsprodukten. Durch systematische Variation der an den Phosphor gebundenen Acylreste und Einhaltung spezifischer Reaktionsbedingungen gelang es im Rahmen dieser Arbeit drei verschiedene Mechanismen für die Oxidation von Acyl(diorganyl)phosphanen mit molekularem Sauerstoff aufzuklären (vgl. anliegendes Schema, I - III).

Die aliphatischen Acyl(diaryl)phosphane, welche sich durch zwei gegen P-C-Bindungsspaltung indifferente Arylreste und einen durch die Carbonylfunktion am α-C-Atom aktivierten Alkylrest auszeichnen, zeigen gegenüber Sauerstoff ambivalentes Verhalten. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen läßt sich die Oxidation von Acetyl(diphenyl)phosphan in zwei völlig unterschiedliche Richtungen steuern, da mit dem dreibindigen Phosphor und der Carbonylgruppe molekularem Sauerstoff zwei reaktive Zentren angeboten werden. Ohne Lösungsmittel und bei hoher lokaler Sauerstoffkonzentration wird in einem radikalischen Ablauf selektiv die α-Carbonylgruppe unter Abspaltung von CO_2 oxidiert ("schnelle Oxidation"). Die oxidativ erzeugten Methyl- und Phosphinylradikale kombinieren zu den Folgeprodukten H_3C-CH_3, CH_3-PPh_2 und Ph_2P-PPh_2 oder werden durch Abfangreaktion mit Wasser oder Alkoholen charakterisiert.

In verdünnter Lösung bei niedriger Sauerstoffkonzentration bleibt jedoch der kinetisch gesteuerte P-C-Bindungsbruch aus ("langsame Oxidation"). Der Sauerstoff greift ausschließlich den dreibindigen Phosphor unter Bildung des thermodynamisch bevorzugten Acetyl(diphenyl)phosphanoxids an (vgl. I und II).

Die Oxidation aromatischer Acyl(diaryl)phosphane verläuft hingegen durch Variation der Substituenten am Aroylrest in zwei verschiedene Richtungen. Die bei Raumtemperatur luftstabilen ("nicht aktivierten") Aroyl(diaryl)phosphane setzen sich erst bei höherer Temperatur mit Sauerstoff um, wobei dieser unter Bildung von Aroyl(diphenyl)phosphinaten das Carbonyl-C-Atom und den Phosphor angreift. Durch gezielte Darstellung des labilen Benzoyl(diphenyl)phosphinats aus Natriumbenzoat und Chlor(diphenyl)phosphanoxid und Isolierung sowie Identifizierung der Oxidationsprodukte von $PhC(O)PPh_2$ gelang es den Mechanismus der Oxidation aufzuklären (vgl. III). Dieses von den aliphatischen Acylphosphanen abweichende Reaktionsverhalten ist nicht auf sterische Gründe als Folge der räumlich anspruchsvollen Aroylgruppen zurückzuführen, denn andere Acylphosphane wie $C(CH_3)_3C(O)PPh_2$ und $3.5\text{-}(NO_2)_2C_6H_3C(O)PPh_2$, welche die besonders voluminöse Pivaloyl- bzw. 3.5-Dinitrobenzoylgruppe enthalten, reagieren ohne Schwierigkeiten mit Sauerstoff zu den entsprechenden Phosphanoxiden (vgl. I). Durch Einführung stark elektronenziehender ("aktivierender") Substituenten wie NO_2 oder F gelingt es, die Reaktivität aromatischer Acyl(diphenyl)phosphane soweit zu erhöhen, daß die

sonst nur bei aliphatischen Acylphosphanen gefundene Oxidation zu den entsprechenden Acylphosphanoxiden auch bei Aroyl-(diphenyl)phosphanen möglich wird. Ein radikalischer Zerfall wurde nicht festgestellt.

Das durch Oxidation von $PhC(O)PPh_2$ mit Sauerstoff nicht zugängliche Benzoyl(diphenyl)phosphanoxid erhält man jedoch durch ARBUSOV-Reaktion aus Ph_2P-OCH_3 und $PhC(O)Cl$ (vgl. I).

Die gegenüber Nukleophilen extrem empfindlichen Acylphosphanoxide bilden sich allgemein auch durch Umsetzung von sekundären Phosphanoxiden mit Carbonsäureanhydriden (vgl. I).

Acyl(diphenyl)phosphanoxide, $RC(O)P(O)Ph_2$ sind hochreaktive Systeme, gegenüber Nukleophilen extrem empfindlich und erweisen sich als Schlüsselverbindungen für die "langsame Oxidation". So dimerisieren sie für $R = CH_3$ und C_6H_5 bei Abwesenheit geeigneter Reaktionspartner zum Phosphinat $RC[Ph_2P(O)][OP(O)Ph_2]C(O)R$ (vgl. I). Stöchiometrische Mengen Wasser führen intermediär zu Carbonsäuren und Diphenylphosphanoxid. Letzteres reagiert mit noch nicht hydrolysiertem Acylphosphanoxid zu den phosphorylierten Alkoholen $RC[Ph_2P(O)]_2OH$, welche sich in Abhängigkeit vom Rest R in die isomeren Phosphinate $RC[Ph_2P(O)][OP(O)Ph_2]H$ umlagern können (vgl. I). Durch Verwendung von isotopenmarkiertem Wasser (D_2O, $H_2{}^{18}O$) konnte die Hydrolyse in allen Schritten verfolgt und der gesamte Reaktionsweg aufgeklärt werden.

Die Thermolyse von Acetyl(diphenyl)phosphan, $CH_3C(O)PPh_2$, und der Acetyl(diorganyl)phosphanoxide $CH_3C(O)P(O)R'_2$ (R' = CH_3, C_6H_5) liefert unter Abspaltung von sekundärem Phosphan bzw. Phosphanoxid Keten (vgl. I).

Die bifunktionellen Acyl(diorganyl)phosphane $RC(O)P(Ph)-(CH_2)_n-(Ph)PC(O)R$ konnten für n = 2 aus $[NaP(Ph)CH_2-]_2$ und Carbonsäurechloriden $RC(O)Cl$ (R = CH_3, CF_3, C_6H_5) erstmals dargestellt werden. Durch Oxidation mit molekularem Sauerstoff lassen sie sich in die entsprechenden Acylphosphanoxide $[RC(O)P(O)(Ph)CH_2-]_2$ überführen. Die bei Raumtemperatur gegenüber Wasser indifferenten bifunktionelle Acylphosphanoxide werden oberhalb 60°C von Wasser unter weitgehender Zerstörung des Phosphor-Kohlenstoff-Gerüstes angegriffen.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) G. SCHRADER, Angew. Chem. 62, 471 (1950).

2) G. SCHRADER, Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureester, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1963.

3) G. SCHRADER, Medizin und Chemie 5, 496 (1956).

4) D. E. KOSHLAND, J. Am. Chem. Soc. 73, 4103 (1951).

5) F. LIPMANN und P. OESPER, Phosphorus Metabolism 1, 521 (1951).

6) M. B. HOAGLAND, E. B. KELLER und P. C. ZAMECNIK, J. Biol. Chem. 218, 345 (1956).

7) H. KÄMMERER und L. CARIUS, Liebigs Ann. Chem. 131, 153 (1864).

8) F. LYNEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 73, 367 (1940).

9) F. LIPMANN und L. C. TUTTLE, J. Biol. Chem. 153, 571 (1944).

10) R. BENTLEY, J. Am. Chem. Soc. 70, 2183 (1948).

11) M. I. KABACHNIK und P. A. ROSSIISKAYA, Bull. Acad. Sci. URSS, Classe Sci. Chim. 1945, 364; 1945, 597; C. A. 40, 4 688 (1946); 41, 88d (1947); M. I. KABACHNIK, P. A. ROSSIISKAYA und E. S. SHEPPELEVA, ibid. 1947, 163; C. A. 42, 4 132i (1948).

12) A. E. ARBUSOV und M. M. AZANOVSKAYA, Dokl. Akad. Nauk SSSR 58, 1961 (1947); C. A. 46, 8 606c (1952).

13) A. N. PUDOVIK und T. M. SUDAKOVA, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 190, 1121 (1970); C. A. 72, 132 877u (1970); A. E. ISHMAEVA, M. G. ZIMIN, R. G. GALEEVA und

A. N. PUDOVIK, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1971, 538; C. A. 75, 76 925z (1971); E. A. ISHMAEEVA und A. N. PUDOVIK, Vop. Sereokhim. 1971, 41; C. A. 77, 113 723z (1972).

14) K. ISSLEIB und O. LÖW, Z. Anorg. Allg. Chem. 346, 241 (1966).

15) D. J. H. SMITH und S. TRIPPETT, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1975, 963.

16) P. SARTORI, R. H. HOCHLEITNER und G. HÄGELE, Z. Naturforsch. 31b, 76 (1976).

17) A. E. ARBUSOV und K. V. NIKONOROV, Zh. Obshch. Khim. 18, 2008 (1948); C. A. 43, 3 801i (1949).

18) R. G. KOSTYANOVSKY, V. V. YAKSHIN und S. L. ZIMONT, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1967, 1398; C. A. 68, 38 943b (1968).

19) R. G. KOSTYNOVSKY, V. V. YAKSHIN und S. L. ZIMONT, Tetrahedron 24, 2995 (1968).

20) R. G. KOSTYANOVSKY, V. V. YAKSHIN und I. I. CHERVIN, Dokl. Akad. Nauk SSSR 188, 366 (1969); C. A. 72, 11 915q (1970).

21) K. ISSLEIB und E. PRIEBE, Chem. Ber. 92, 3183 (1959).

22) R. S. DAVIDSON, R. A. SHELDON und S. TRIPPETT, J. Chem. Soc. C 1968, 1700.

23) A. G. BROOK, R. KIVISIKK und G. E. LE GROW, Can. J. Chem. 43, 1175 (1965).

24) H. KUNZEK, M. BRAUN, E. NESENER und K. RÜHLMANN, J. Organomet. Chem. 49, 149 (1973).

25) R. S. DAVIDSON, R. A. SHELDON und S. TRIPPETT, J. Chem. Soc. C 1967, 1547.

26) S. T. McNEILLY und J. A. MILLER, Chem. Commun. 1969, 620.

27) S. T. McNEILLY und J. A. MILLER, J. Chem. Soc. C 1971, 3007.

28) P. F. CANN, S. WARREN und M. R. WILLIAMS, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1972, 2377.

29) N. J. DEATH, S. T. McNEILLY und J. A. MILLER, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1976, 741.

30) E. LINDNER, H.-D. EBERT und P. JUNKES, Chem. Ber. 103, 1364 (1970).

31) E. LINDNER, H.-D. EBERT und A. HAAG, Chem. Ber. 103, 1872 (1970).

32) E. LINDNER und H.-D. EBERT, Angew. Chem. 83, 587 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 563 (1971).

33) E. LINDNER, H.-D. EBERT, K. GEIBEL und A. HAAG, Chem. Ber. 104, 3121 (1971).

34) W. P. JORISSEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29, 1707 (1896).

35) W. P. JORISSEN, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 22, 34 (1897).

36) C. ENGLER und P. WILD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30, 1969 (1897).

37) C. ENGLER und J. WEISSBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31, 3055 (1898).

38) S. A. BUCKLER, J. Am. Chem. Soc. 85, 3093 (1962).

39) M. B. FLOYD und C. E. BOOZER, J. Am. Chem. Soc. 85, 984 (1963).

40) E. LINDNER, H.-D. EBERT und H. LESIECKI, Angew. Chem. 88, 25 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 41 (1976).

41) E. LINDNER, H.-D. EBERT, H. LESIECKI und G. VORDERMAIER, Angew. Chem. 89, 276 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 269 (1977).

42) G. FREY, H. LESIECKI, E. LINDNER und G. VORDERMAIER, Chem. Ber. 111, im Erscheinen.

43) H. LESIECKI, E. LINDNER und G. VORDERMAIER, Chem. Ber., im Erscheinen.

44) E. LINDNER und H. LESIECKI, Z. Naturforsch. 33b, 849 (1978).

45) E. LINDNER und G. VORDERMAIER, Chem. Ber., im Erscheinen.

46) D. FENSKE, E. LANGER, M. HEYMANN und H. J. BECHER, Chem. Ber. 109, 359 (1976).

47) G. BECKER und H. P. BECK, Z. Anorg. Allg. Chem. 430, 77 (1977).

48) G. BECKER, M. RÖSSLER und E. SCHNEIDER, Z. Anorg. Allg. Chem. 439, 121 (1978).

49) G. BECKER, Allg. Prakt. Chem. 23, 73 (1972).

50) E. PLAZEK und R. TYKA, Roczniki Chemii 33, 549 (1959); C. A. 53, 21 750c (1959).

51) R. TYKA und E. PLAZEK, Roczniki Chemii 35, 183 (1961); ibid. 37, 283 (1963); C. A. 59, 7 555e (1963).

52) R. TYKA und E. PLAZEK, Bull. Akad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. 9, 577 (1961); C. A. 60, 4 182a (1964).

53) G. BECKER, Z. Anorg. Allg. Chem. 430, 66 (1977).

54) J. W. B. REESOR und G. F. WRIGHT, J. Org. Chem. 22, 388 (1957).

55) E. LINDNER und G. VORDERMAIER, Z. Naturforsch., im Erscheinen.

56) H. J. BECHER, D. FENSKE und E. LANGER, Chem. Ber. 106, 177 (1973).

57) E. LINDNER und A. THASITIS, Z. Anorg. Allg. Chem. 409, 35 (1974).

58) J. MARTENS, K. PRAEFKE, H. SCHWARZ und H. SIMON, Phosphorus 6, 247 (1976).

59) E. LINDNER und H. KRANZ, Chem. Ber. 101, 3438 (1968).

60) W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Chem. Ber. 92, 227 (1959).

61) N. T. M. WILSMORE, J. Chem. Soc. 91, 1938 (1907).

62) H. STAUDINGER und O. KUPFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45, 508 (1912).

63) G. QUADBECK, Angew. Chem. 68, 361 (1956).

64) H. ALBERS, W. KÜNZEL und W. SCHULER, Chem. Ber. 85, 239 (1952).

65) G. VORDERMAIER, Diplomarbeit, Univ. Tübingen 1976.

66) A. E. ARBUSOV, J. Russ. Phys. Chem. Ges. 42, 395 (1910).

67) J. A. MILLER und D. STEWART, J. Chem Soc., Perkin Trans. I 1977, 1898.

68) H. K. WUHRMANN, Diplomarbeit, Univ. Tübingen 1978.

69) M. P. SAVAGE und S. TRIPPETT, J. Chem. Soc. C 1966, 1842.

70) J. A. MILLER und D. STEWART, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1977, 1340; 1977, 2416.

71) B. N. LASKORIN, V. V. YAKSHIN und L. I. SOKALSKAYA, Zh. Obshch. Khim. 42, 1261 (1972); C. A. 77, 126 780n (1972).

72) J.-P. ALBRAND, D. GAGNAIRE und J.-B. ROBERT, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 479.

73) S. INOKAWA, Y. TANAKA, H. YOSHIDA und T. OGATA, Chem. Lett. 1972, 469.

74) P. SARTORI und M. THOMZIK, Z. Anorg. Allg. Chem. 394, 157 (1972).

75) P. SARTORI und R. H. HOCHLEITNER, Z. Anorg. Allg. Chem. 404, 164 (1974).

76) J. A. MILLER und D. STEWART, Tetrahedron Lett. 1977, 1065.

77) G. FREY, Teil der geplanten Dissertation.

78) S. TRIPPETT und P. J. WHITTLE, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1975, 1220.

79) K. ISSLEIB und P. v. MALOTKI, Phosphorus 3, 141 (1973).

80) G. BECKER, O. MUNDT, M. RÜSSLER und E. SCHNEIDER, Z. Anorg. Allg. Chem. 443, 42 (1978); G. BECKER und O. MUNDT, ibid. 443, 53 (1978).

81) G. C. LEVY und G. L. NELSON, J. Am. Chem. Soc. 94, 4897 (1972).

82) E. BREITMAIER, G. HAAS und W. VOELTER, Atlas of Carbon-13 NMR Data, Vol. 1, Heyden and Son Ltd., London, New York, Rheine 1975.

83) H. LESIECKI, Dissertation, Univ. Tübingen 1978.

84) H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI und D. H. WILLIAMS, Mass Spektrometry of Org. Comp., S. 647, Holden Day, San

Francisco 1967.

85) D. H. WILLIAMS, R. S. WARD und R. G. COOKS, J. Am. Chem. Soc. 90, 966 (1968).

86) R. G. KOSTYANOVSKY, V. G. PLEKHANOV, K. KHAFIZOV, L. M. ZAGURSKAYA, G. K. KADORKINA und Y. I. ELNATANOV, Org. Mass Spectrom. 7, 1113 (1973).

87) H. SCHWARZ, G. ZON und F.-P. ZSUI, Org. Mass Spectrom. 10, 1160 (1975).

88) I. SHAHAK und J. PERETZ, Israel J. Chem. 9, 35 (1971).

89) A. N. PUDOVIK, V. I. NIKITINA und G. P. KRUPNOV, Zh. Obshch. Khim. 29, 4019 (1959); C. A. 54, 20 933i (1960).

90) M. I. ILIOPULOS und H. WIEDER, Angew. Chem. 77, 618 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4, 592 (1965).

91) M. I. ILIOPULOS, Chem. Ber. 99, 2410 (1966).

92) S. MUSIEROVICZ und W. T. WASZKUC, Phosphorus Sulfur 3, 345 (1977).

93) E. LINDNER und H. LESIECKI, Chem. Ber., im Erscheinen.

94) S. HOEHNE, H. LESIECKI, H.-D. EBERT, E. LINDNER und J. STRÄHLE, Z. Naturforsch. 32b, 707 (1977).

95) R. L. McCONNELL und H. W. COOVER, J. Am. Chem. Soc. 78, 4450 (1956).

96) J. A. CADE, J. Chem. Soc. 1959, 2272.

97) S. J. FITCH und K. MOEDRITZER, J. Am. Chem. Soc. 84, 1876 (1962).

98) A. F. JANZEN und T. G. SMYRL, Can. J. Chem. 50, 1205 (1972); A. F. JANZEN und D. C. VAIDYA, ibid. 51, 1136 (1973).

99) I. F. LUTSENKO, M. V. PROSKURNINA und A. L. CHEKHUN, Phosphorus 4, 57 (1974).

100) E. EVANGELIDOU-TSOLIS und F. RAMIREZ, Phosphorus 4, 121 (1974).

101) B. A. ARBUSOV, A. V. FUZHENKOVA und A. F. ZINKOVSKY, Zh. Obshch. Khim. 45, 257 (1975); C. A. 82, 125 446z (1975).

102) N. KREUTZKAMP und G. CORDES, Liebigs Ann. Chem. 623, 103 (1959).

103) H. GROSS, B. COSTISELLA und L. BRENNECKE, Phosphorus 4, 241 (1974).

104) A. N. PUDOVIK, M. G. ZIMIN, I. V. KONOVALOVA, V. M. POZHIDAEV und L. I. VINOGRADOV, Zh. Obshch. Khim. 45, 30 (1975); C. A. 82, 140 262e (1975).

105) H. J. BESTMANN und O. KRATZER, Chem. Ber. 96, 1899 (1963).

106) H. J. BESTMANN, H. HÄBERLEIN und O. KRATZER, Angew. Chem. 76, 226 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 3, 226 (1964).

107) G. SOSNOVSKY und D. J. RAWLINSON, J. Org. Chem. 33, 2325 (1968).

108) G. SOSNOVSKY und D. J. RAWLINSON, Chem. Ind. 1967, 120.

109) N. S. CORBY, G. W. KENNER und A. R. TODD, J. Chem. Soc. 1952, 1234.

110) F. CRAMER und K.-H. GÄRTNER, Chem. Ber. 91, 704 (1958).

111) A. N. PUDOVIK, A. A. MURATOVA, T. I. KONNOVA, T. FEOKTISTOVA und L. N. LEVKOVA, Zh. Obshch. Khim 30,

2624 (1960); C. A. 55, 15332a (1961).

112) R. RABINOWITZ, J. Org. Chem. 28, 2975 (1963).

113) D. L. VENEZKY und C. F. PORANSKY, J. Org. Chem. 32, 838 (1967); D. L. VENEZKY und J. E. QUICK, J. Chem. Eng. Data 17, 23 (1972).

114) C. D. MILLER, R. C. MILLER und W. ROGERS, J. Am. Chem. Soc. 80, 1562 (1958).

115) L. C. THOMAS, Interpretation of the Infrared-Spectra of Organophosphorus Compounds, S. 58, Heyden and Sons Ltd., London, New York, Rheine 1974.

116) G. E. MACIEL und R. V. JAMES, Inorg. Chem. 3, 1650 (1964).

117) M. J. GALLAGHER, J. L. GARNETT und W. SOLLICH-BAUMGARTNER, Tetrahedron Lett. 1866, 4465.

118) H.-D. EBERT, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1971.

119) G. M. BOGOLYUBOV, N. N. GRISHIN und A. A. PETROV, Zh. Obshch. Khim. 39, 1808 (1969); 41, 811, 1710 (1971); C. A. 71, 129 944f (1969); 75, 49 215m (1971); 76, 14 612g (1972).

120) V. M. CLARK, D. W. HUTCHINSON, A. J. KIRBY und S. G. WARREN, Angew. Chem. 76, 704 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 3, 678 (1964).

121) W. F. LAUTSCH, Chem. Tech. 10, 419 (1958); W. F. LAUTSCH, P. ERZBERGER und A. TRÖBER, Wiss. Z. Tech. Hochsch. Chem. 1, 31 (1958); C. A. 54, 13 845f (1960).

122) G. C. CLOSS, Adv. Magn. Res. 7, 157 (1974).

123) R. S. DAVIDSON, R. A. SHELDON und S. TRIPPETT, Chem. Commun. 1966, 99; J. Chem. Soc. C 1966, 722.

124) L. HORNER und J. DÖRGES, Tetrahedron Lett. 1965, 763.

125) M. L. KAUFMANN und C. E. GRIFFIN, Tetrahedron Lett. 1965, 769.

126) S. K. WONG, W. SYTNYK und J. K. S. WAN, Can. J. Chem. 49, 994 (1971).

127) F. CALDERAZO, Privatmitteilung 1978.

128) A. J. REST, J. Chem. Soc. A 1968, 2212.

129) E. LINDNER und A. THASITIS, Chem. Ber. 107, 2418 (1974).

130) K. SOMMER, Z. Anorg. Allg. Chem. 376, 37 (1970).

131) K. ISSLEIB und H. WEICHMANN, Chem. Ber. 101, 2197 (1968).

132) K. ISSLEIB und K. STANDTKE, Chem. Ber. 96, 279 (1963).

133) K. ISSLEIB und G. DÖLL, Chem. Ber. 96, 1544 (1963).

134) M. SANDER, Chem. Ber. 95, 473 (1962).

135) K. ISSLEIB und P. v. MALOTKI, J. Prakt. Chem. 312, 366 (1970).

136) K. ISSLEIB, Phosphorus Sulfur 2, 219 (1976).

137) V. S. ABRAMOV, L. A. TARASOV und F. G. FATYKOVA, Zh. Obshch. Khim. 38, 1794 (1968); C. A. 70, 4 224u (1969).

138) R. R. DEAN und J. LEE, Trans. Farad. Soc. 65, 1 (1969).

139) R. D. BAECHLER und K. MISLOW, J. Am. Chem. Soc. 93, 773 (1971).

140) K. ISSLEIB und W. BÜTTCHER, Z. Anorg. Allg. Chem. 406, 178 (1974).

141) A. HAUSER, A. ZSCHUNKE, K. ISSLEIB und W. BÜTTCHER,

Phosphorus 5, 261 (1975).

142) K. ISSLEIB und P. THORAUSCH, Phosphorus Sulfur 3, 203 (1977).

143) D. H. WHIFFEN, J. Chem. Soc. 1956, 1350.

144) J. R. SCHERER, Spectrochim. Acta 21, 321 (1965).

145) W. MÜLLER, Dissertation, Univ. Tübingen 1957.

146) K. ISSLEIB und H. O. FRÜHLICH, Z. Naturforsch. 14b, 349 (1959).

147) W. HEWERTSON und H. R. WATSON, J. Chem. Soc. 1962, 1490.

148) M. M. RAUHUT und H. CURRIER, J. Org. Chem. 26, 4626 (1961).

149) T. H. SIDDALL und C. A. PROHASKA, J. Am. Chem. Soc. 84, 3467 (1962).

150) B. WURTZSCHMITT, Chemiker-Ztg. 74, 356 (1950).

151) S. W. PARR, J. Am. Chem. Soc. 30, 764 (1908).

152) E. SCHULEK und I. BOLDIZSAR, Z. Analyt. Chem. 120, 410 (1940).

153) B. SCHMITZ, Z. Analyt. Chem. 45, 512 (1906).

154) W. SCHÖNINGER, Mikrochim. Acta 1955, 123; 1956, 869.

155) G. BRUNISHOLZ und J. MICHOT, Helv. Chim. Acta 37, 598 (1954).

156) American Cyanid Co. (Erf. M. M. RAUHUT und A. M. SEMSEL), US-Pat. 3 060 241 (23. Okt. 1962); C. A. 58, 6 862c (1963).

157) A. MICHAELIS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10, 627 (1877).

158) K. MOEDRITZER, J. Am. Chem. Soc. 83, 4381 (1961).

159) H. ADKINS und Q. E. THOMPSON, J. Am. Chem. Soc. 71; 2242 (1949).

160) W. H. SHEARON, H. E. HALL und J. E. STEVENS, Ind. Eng. Chem. 41, 1812 (1949).

161) V. MARK, C. DUNGAN, M. CRUTCHFIELD und J. R. v. WAZER, Topics in Phosphorus Chem. 5, 247 (1967).

162) J. E. LANGCASTER, Topics in Phosphorus Chem. 5, 283 (1967).

163) L. MAIER, Helv. Chim. Acta 46, 2667 (1963).

164) S. O. GRIM, R. L. KEITER und W. McFARLANE, Inorg. Chem. 6, 1133 (1967).

165) A. W. VERSTUYFT, L. W. CARY und J. H. NELSON, Inorg. Chem. 14, 1495 (1975).

166) L. MAIER, Chem. Ber. 94, 3043 (1961).

167) T. A. ALBRIGHT, W. J. FREEMAN und E. E. SCHWEIZER, J. Org. Chem. 40, 3437 (1975).

168) M. G. GALLAGHER, Aust. J. Chem. 21, 1197 (1968).

169) A. BURGER und N. D. DAWSON, J. Org. Chem. 16, 1250 (1951).

170) J. R. v. WAZER, C. F. CALLIS, J. N. SHOOLERY und R. C. JONES, J. Am. Chem. Soc. 78, 5715 (1956).

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer - E. Breitmaier - M. Hanack -
H. Kessler - G. Kortüm - W. Kraus -
G. Jung - E. Lindner - Eu. Müller -
G. Opitz - H. Pauschmann - A. Rieker -
W. Rüdorff - F. F. Seelig - J. Strähle -
H. Stegmann - E. Stumpp - H. Suhr -
H.-G. Trieschmann - W. Voelter - W. Zeil

L E B E N S L A U F

Persönliche Daten:

06.08.1948	geboren in Metzingen/Kreis Reutlingen
	Eltern: Kurt Vordermaier, Export-Kaufmann
	Ruth Vordermaier, Kindergärtnerin
1952 - 1956	Aufenthalt in Asunción/Paraguay (Südamerika)
1972	Heirat mit Marieta, geb. Münzinger, Sekretärin
1973	Geburt der Tochter Daniela

Ausbildung:

1954 - 1956	Colegio de Goethe, Asunción/Paraguay (deutsch-paraguayische Privatschule)
1957 - 1959	Grundschule Metzingen
1959 - 1967	Gymnasium Metzingen, Abitur
1968 - 1975	Studium der Chemie an der Universität Tübingen
Juni/Juli 1975	Diplom-Hauptexamen
September 1975 - März 1976	Diplomarbeit über "Das Verhalten von Acyl(diaryl)phosphanen gegenüber molekularem Sauerstoff"
Mai 1976 - Juli 1978	Dissertation "Synthese und Reaktionen mono- und bifunktioneller Acylphosphanoxide - Mechanismen der Oxidation von Acylphosphanen mit molekularem Sauerstoff" unter Anleitung von Prof. Dr. E. Lindner am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen